

ESTUDO DO TRATAMENTO DE ESGOTO POR PILOTO DE BIORREATOR À MEMBRANA VISANDO À REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS

Eduardo Henrique Ribeiro



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL**

Eduardo Henrique Ribeiro

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE ESGOTO POR PILOTO DE
BIORREATOR À MEMBRANA VISANDO À REMOÇÃO DE
ESTROGÊNIOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina para Conclusão do Curso
de Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental.

Orientadora: Jossy Karla Brasil
Bernardelli, MEng.

Florianópolis
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE ESGOTO POR PILOTO DE
BIORREATOR À MEMBRANA VISANDO À REMOÇÃO DE
ESTROGÊNIOS**

EDUARDO HENRIQUE RIBEIRO

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte
dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação
em Engenharia Sanitária e Ambiental–TCC II

BANCA EXAMINADORA:


MEng. JOSSY KARLA BRASIL BERNARDELLI
(Orientadora)


MEng. TIAGO JOSÉ BELLI


Eng. RONALDO LUIS KELLNER

FLORIANÓPOLIS (SC)
DEZEMBRO/2013

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço aos meus pais, que sempre batalharam para me proporcionar condições adequadas de concluir o curso pelo qual me apaixonei.

Agradeço também à minha orientadora Jossy, que me guiou e manteve a paciência e o bom humor característicos comigo, mesmo nos momentos mais difíceis. Agradeço à Luíza e ao Tiago, que mesmo não tendo obrigação, também me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Reuso de Águas e ao Laboratório Integrado do Meio Ambiente por me cederem equipamentos e espaços necessários à conclusão deste estudo.

Agradeço ao CNPq e à FINEP, órgãos de suma importância ao país, que forneceram, não só a este trabalho, como a muitos outros, o capital financeiro necessário, favorecendo o desenvolvimento tecnológico nacional.

Em especial, agradeço às pessoas e situações que me impuseram dificuldades no percorrer deste curso de graduação, pois com elas consegui meus maiores e verdadeiros crescimentos profissionais e pessoais, me fazendo sempre superá-las como soube que conseguiria.

“A sorte favorece a mente bem preparada.”

Louis Pateur

RESUMO

A ocorrência de perturbadores endócrinos no ambiente tem se tornado uma preocupação mundialmente reconhecida, sendo tema recorrente nos debates ambientais da atualidade. Dentre os perturbadores endócrinos de grande preocupação encontram-se os estrogênios, tanto naturais como sintéticos que, ao serem inseridos no ambiente aquático, causam impactos ambientais negativos sobre sua fauna, sendo que os principais efeitos adversos relatados referem-se à anomalias na formação do sistema reprodutivo destes organismos. Outros efeitos adversos em seres vivos, como o aumento na incidência de alguns tipos de câncer em humanos, vêm sendo estudados e associados à ação de estrogênios. Os estrogênios que causam maior preocupação por sua presença no ambiente, tanto pela quantidade que são liberados, quanto pelo potencial de desregulação endócrina são: Estrona (E1), 17β -Estradiol (E2) e 17α -Ethinilestradiol (EE2).

Visando auxiliar no desenvolvimento de uma tecnologia de tratamento mais eficiente na remoção destes hormônios em esgotos, este trabalho se desenvolveu com foco em acompanhar a operação e avaliar a eficiência de remoção dos hormônios E1, E2 e EE2 em uma unidade piloto de biorreator à membrana (BRM), bem como analisar o comportamento dos parâmetros físico-químicos nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, DQO, OD, pH, turbidez, temperatura e sólidos no sistema, que auxiliaram na interpretação dos resultados obtidos. A pesquisa se desenvolveu no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Os resultados do estudo evidenciaram elevadas eficiências médias de remoções para os estrogênios naturais, de 98,4% para E1 e 99,6% para E2, enquanto que o hormônio sintético, EE2, teve menor eficiência de remoção pelo BRM, de 65,1% que foi associada à nitrificação praticamente nula no sistema, confirmando a atuação de microrganismos nitrificantes da degradação biológica deste composto.

PALAVRAS-CHAVE: Biorreator à membrana; estrogênios; tratamento de esgoto.

ABSTRACT

The occurrence of endocrine disruptors in the environment has become a globally recognized concern, being recurring theme in environmental issues of today. Among endocrine disruptors of great concern are the estrogens, both natural and synthetic that, when inserted in the aquatic environment, causing negative environmental impacts on the fauna and the main adverse effects reported refer to abnormalities in the formation of the system reproduction of these organisms. Other adverse effects on living organisms, such as increased incidence of some cancers in humans, have been studied and associated with the action of estrogens. Estrogens highest concern for their presence in the environment, both by the amount they are released, as the potential for endocrine disruption are: estrone (E1), 17 β -estradiol (E2) and 17 α - ethinylestradiol (EE2).

Aiming to assist in developing a technology for more efficient treatment in the removal of these hormones in wastewater, this work was developed with a focus on monitoring the operation and evaluate the efficiency of removal of hormones E1, E2 and EE2 at a pilot membrane bioreactor (MBR) and analyze the behavior of physical-chemical parameters ammonia, nitrite, nitrate, COD, DO, pH, turbidity, temperature and solids in the system, which helped in interpreting the results obtained. The research was developed in the Laboratory of Water Reuse (LaRA), belonging to the Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Santa Catarina. The results of the study showed higher average removal efficiencies for natural estrogens, 98.4% and 99.6 % for E1 and E2, respectively, while the synthetic hormone EE2, had lower removal efficiency by BRM, 65.1% which was associated with almost no nitrification in the system, confirming the activity of nitrifying microorganisms of the biological degradation of this compound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Estruturas químicas para (a) Estrona - E1; (b) 17 β -Estradiol - E2; (c) 17 α -Ethinilestradiol - EE2.....	29
Figura 2 - Rotas dos hormônios no ambiente.....	32
Figura 3 - Fluxograma de planejamento.....	39
Figura 4 - Piloto de biorreator à membrana.....	44
Figura 5 - Fluxograma de operação do piloto de biorreator à membrana.	45
Figura 6 - Concentrações resultantes de estrogênios.....	52
Figura 7 - Concentrações resultantes de DQO	57
Figura 8 - Concentrações resultantes de nitrogênio amoniacal	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substâncias classificadas como perturbadores endócrinos....	27
Tabela 2 - Características físico-químicas de estrogênios.....	30
Tabela 3 - Excreção diária (μg) per capita de estrogênios por humanos.	31
Tabela 4 - Efeitos associados a estrogênios.	33
Tabela 5 - Composição do esgoto sintético.....	40
Tabela 6 - Características dos componentes do piloto de biorreator à membrana.	42
Tabela 7 - Parâmetros operacionais adotados.	45
Tabela 8 - Análises físico-químicas, métodos e equipamentos.	47
Tabela 9 - Resultados e dados estatísticos - Estrogênios.....	52
Tabela 10 - Dados de validação do método cromatográfico - faixa baixa de concentrações	55
Tabela 11 - Dados de validação do método cromatográfico - faixa alta de concentrações	55
Tabela 12 - Resultados e dados estatísticos - DQO.....	57
Tabela 13 - Resultados e dados estatísticos - Nitrogênio Amoniacal....	59
Tabela 14 - Resultados e dados estatísticos - Nitrito e Nitrato.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

BRM – Biorreator à membrana
DQO – Demanda química de oxigênio
E1 – Estrona
E2 – 17β -Estradiol
EE2 – 17α -Ethinilestradiol
ETE – Estação de tratamento de esgotos
LaRA – Laboratório de reuso de água
LIMA – Laboratório Integrado do Meio Ambiente
NH₃ – Amônia
NO₂ – Nitrito
NO₃ – Nitrato
OD – Oxigênio dissolvido
pH – Potencial hidrogeniônico
POA – Processos oxidativos avançados
SSV – Sólidos suspensos voláteis
TDC – Tempo de detenção celular
TDH – Tempo de detenção hidráulica
VTG – Vitelogenina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Objetivos.....	24
1.1.1. Objetivo geral.....	24
1.1.2. Objetivos específicos.....	24
1.2. Justificativa.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. Perturbadores endócrinos	27
2.1.1. Estrogênios	28
2.1.1.1. Origem e dispersão de estrogênios no ambiente	30
2.1.1.2. Consequências da exposição à estrogênios	33
2.1.1.3. Tecnologias de tratamento de esgoto visando à remoção de estrogênios	34
2.2. Biorreatores à membrana.....	35
2.2.1. Estudos de biorreatores à membrana para tratamento de esgotos com foco na remoção de estrogênios.....	36
3. METODOLOGIA.....	39
3.1. Equipamentos e materiais.....	40
3.1.1. Esgoto sintético	40
3.1.2. Hormônios	41
3.1.3. Inoculo.....	41
3.1.4. Piloto de biorreator à membrana	42
3.2. Desenvolvimento experimental	44
3.3. Análises	46
3.3.1. Determinação de hormônios.....	47
4. RESULTADOS	51
4.1. Hormônios	51
4.1.1. Validação do método cromatográfico.....	54
4.2. Parâmetros químicos.....	56

4.2.1.	DQO	56
4.2.2.	Série nitrogenada.....	58
4.3.	Parâmetros físicos	62
4.3.1.	Turbidez	62
4.3.2.	pH.....	62
4.3.3.	Sólidos.....	63
5.	CONCLUSÕES.....	65
6.	REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

Dentro da consciência ambiental atualmente mais evoluída, se inclui a preocupação com o tratamento de esgotos. As estações de tratamento de esgotos (ETE) são as unidades responsáveis por este objetivo, se utilizando de diversas tecnologias de tratamento específicas para a remoção de tipos distintos de poluentes e contaminantes. Porém, certos poluentes e contaminantes não são suficientemente removidos dos esgotos pelas configurações tradicionais dos sistemas de tratamento de efluentes, que são comuns nas ETE brasileiras, sendo lançadas quantidades expressivas destas substâncias nos corpos hídricos receptores, o que já se sabe serem as causas de inúmeros impactos ambientais negativos, principalmente em relação à fauna aquática e a qualidade da água destes ambientes.

Exemplos destes contaminantes são os hormônios, sobretudo estrogênios, que têm sido cada vez mais enfatizados em debates ambientais, visto o aumento contínuo da concentração destes contaminantes nos esgotos domésticos e sua potencialidade de gerar efeitos negativos sobre organismos aquáticos. Este aumento de concentração de hormônios nos esgotos está ligado principalmente ao uso de medicamentos terapêuticos hormonais, especialmente anticoncepcionais, que depois de ingeridos pelo organismo humano, têm seu excesso liberado pela urina e pelas fezes, indo para a rede de esgoto e, posteriormente, às ETE.

Dentre os principais estrogênios destacam-se: Estrona (E1), 17β -Estradiol (E2) e 17α -Ethinilestradiol (EE2). O principal problema do despejo de grandes quantias destes hormônios no ambiente aquático, se refere às disfunções hormonais que causam à fauna aquática e, em segundo plano, à terrestre que se dessedenta com água contaminada, incluindo também o homem. Devido ao efeito que geram nos organismos, estas substâncias se enquadram num grupo classificado como perturbadores endócrinos, pois possuem a capacidade de causar interferência no sistema endócrino de seres vivos.

No aspecto legislativo, a falta de uma regulamentação brasileira que imponha padrões para estes contaminantes no lançamento de esgotos de ETE em corpos hídricos contribui para que no Brasil haja uma despreocupação, ou até mesmo desconhecimento dos responsáveis pelo tratamento de esgotos, em remover estes contaminantes a um nível considerado seguro, minimizando a geração de impactos ambientais negativos e significativos.

Pelo fato desta problemática ambiental relacionada à presença de hormônios no ambiente aquático ganhar destaque internacional, diversas pesquisas foram e estão sendo realizadas no intuito de aprimorar tecnologias de tratamento de esgotos com foco na remoção destes contaminantes. Dentre as formas de tratamento mais estudadas para este fim, se encontram os biorreatores à membrana (BRM), que apresentaram elevadas eficiências na remoção de hormônios de esgotos em diversos estudos realizados sobre a temática (RADJENOVIC, PETROVIC E BARCELÓ, 2007; GUNNARSSON et al., 2009; ESTRADA-ARRIAGA e MIJAYLOVA, 2011b; ZHOU et al.; 2011; MAENG et al., 2013), bem como de outros poluentes e contaminantes constituintes dos esgotos domésticos, gerando efluentes com elevada qualidade ambiental.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção dos estrogênios E1, E2 e EE2 em um sistema piloto de BRM, se juntando ao arcabouço científico que se desenvolve sobre o tema, auxiliando na construção de um conhecimento sólido que possa ser aplicado no dimensionamento destas unidades de tratamento, com foco na remoção destes hormônios.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o desempenho de uma unidade piloto de tratamento de esgoto de biorreator à membrana (BRM) na remoção dos estrogênios Estrona (E1), 17 β -Estradiol (E2) e 17 α -Ethinilestradiol (EE2).

1.1.2. Objetivos específicos

- Quantificar as eficiências de remoções dos hormônios E1, E2 e EE2 e relacionar os seus comportamentos com os verificados para as eficiências obtidas de parâmetros físico-químicos de uma unidade piloto de BRM;
- Indicar a otimização das condições operacionais utilizadas para produzir um permeado do BRM com melhor qualidade ambiental.

1.2. Justificativa

A presença de hormônios nos corpos hídricos se torna cada vez mais preocupante no Brasil e no mundo devido, principalmente, às disfunções hormonais causadas na fauna aquática, efeitos cientificamente comprovados dos impactos ambientais negativos que estes contaminantes causam no meio em que são lançados. O aprimoramento de técnicas de tratamento de esgotos, com foco no aumento da eficiência de remoção de estrogênios, se constitui em uma medida corretiva necessária e praticamente única para a redução destes contaminantes do ambiente, visto que, as principais fontes de estrogênios são as próprias produção e eliminação naturais destes por humanos e animais e a eliminação de hormônios sintéticos por mulheres que os utilizam como medicamentos anticoncepcionais. Em ambos os casos, os hormônios são lançados aos sistemas de esgotamento sanitário – quando existentes – e, após às ETE, são definitivamente lançados ao ambiente, preponderantemente aquático. Desta forma, a redução da concentração de hormônios no ambiente pela atuação direta nas fontes de liberação destes contaminantes torna-se impraticável, visto que a intervenção na produção natural dos hormônios nos organismos implicaria em modificações no desenvolvimento destes e a redução no consumo de medicamentos anticoncepcionais certamente iria aumentar a taxa de natalidade de uma comunidade, afetando indireta e negativamente outros setores, como saúde pública, economia e educação. Assim, é necessário investir em medidas remediativas para a minimização dos impactos ambientais causados por estes contaminantes no ambiente.

Dentre as tecnologias de tratamento de esgotos que apresentaram os melhores resultados para a remoção de estrogênios de esgotos, evidenciados em estudos publicados no meio científico, se encontram os biorreatores à membrana (BRM). Entretanto mesmo possuindo alguns estudos que avaliaram a remoção de estrogênios em unidades de BRM, os mecanismos envolvidos nesta operação, sobretudo os biológicos e os físico-químicos, não estão ainda consolidados em um conhecimento científico que permita o seu completo entendimento. Este trabalho vem a contribuir para a construção de uma rede sólida de conhecimento sobre a remoção de estrogênios em unidades de tratamento de efluentes por BRM, apresentando o comportamento da eficiência de remoção dos estrogênios E1, E2 e EE2 e relacionando-os com parâmetros físico-químicos avaliados de uma unidade piloto de BRM. Este conhecimento, quando consolidado, será aplicável durante o

desenvolvimento de projetos e a operação de unidades de BRM, visando à remoção de estrogênios de efluentes.

Em conjunto com as justificativas citadas, é desenvolvida no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) uma tese sobre o tema, que evidencia ainda mais sua relevância. Este trabalho se desenvolveu em paralelo com este projeto de pós-graduação, que possui e disponibilizou a unidade piloto de BRM para seu desenvolvimento. O presente trabalho, sendo apoiado neste projeto de doutorado, foi pioneiro na publicação desta temática pelo LaRA e pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, tendo ainda a importância de levantar a questão da preocupação ambiental da presença de hormônios e outros perturbadores endócrinos no ambiente, para instigar a realização de outros trabalhos neste contexto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Perturbadores endócrinos

Perturbadores endócrinos (interferentes endócrinos, desreguladores endócrinos, disruptores endócrinos, ou ainda, interferentes hormonais) são substâncias capazes de interferir no sistema endócrino de espécies animais, inclusive o homem (CASTRO, 2002; BILA e DEZOTTI, 2007; GHISELLI e JARDIM, 2007). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997) define perturbador endócrino mais detalhadamente: “é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais, que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento de um organismo”.

Os perturbadores endócrinos podem ter naturezas químicas diversas, compreendendo ftalatos, alquilfenóis, organoclorados, bisfenóis, parabenos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, metais pesados, pesticidas, compostos orgânicos de estanho, poli clorados de bifenilas, retardantes de chamas bromados, agentes terapêuticos e farmacêuticos, fito estrogênios e estrogênios naturais, sendo estes dois últimos de origem natural, produzidos por plantas e animais, respectivamente (BILA e DEZOTTI, 2007). A Tabela 1 apresenta a listagem de algumas substâncias caracterizadas como perturbadores endócrinos. Entretanto, se atenta que esta listagem é muito maior, tendo a Comissão das Comunidades Europeias (EUROPEAN COMMISSION, 2000) listado mais de 560 destas substâncias, número que aumenta com o desenvolvimento de novas pesquisas.

Tabela 1- Substâncias classificadas como perturbadores endócrinos.

Grupo	Compostos	
Ftalatos	dimetil ftalato (DMP)	dicicloexilo ftalato (DCHP)
	dietil ftalato (DEP)	di-iso-butil ftalato (DIBP)
	di-n-octil ftalato (DOP)	di-(2-etil-exil) ftalato (DEHP)
	di-n-butil ftalato (DBP)	butilbenzil ftalato (BBP)
Alquilfenóis	nonilfenol	nonilfenol etoxilado
	octilfenol	octilfenoletoxilado
Organoclorados	dibenzeno-p-dioxina	TCDD TCDF
Bisfenol	bisfenol A	
Parabenos	butilparabeno	benzilparabeno
	etilparabeno	isobutilparabeno
	metilparabeno	n-propilparabeno

Grupo		Compostos
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	naftalina	benzo[a]antraceno
	acenaftileno	benzo[b]fluoranteno
	acenafteno	benzo[k]fluoranteno
	fluoreno	benzo[a]pireno
	fenantreno	benzo[ghi]perileno
Metais pesados	cádmio	chumbo
	mercúrio	zinco
Pesticidas	DDT	atrazina linuron
	DDE	lindane
	vinclozolina	carbendazime
	procloraz	propiconazol
	carbofurano	epoxiconazol
Compostos orgânicos de estanho	tributilestanho (TBT)	trifenilestanho (TPT)
Policlorados de bifenilas	2,4,4'-triclorobifenil	2,3',4,4',5-pentaclorobifenil
	2,2',5,5'-tetraclorobifenil	2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil
Retardantes de chama bromados	2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter (BDE 47)	
	2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter (BDE 99)	
	octabromodifenil éter (BDE octa)	
	hexabromociclododecano (HBCD)	
Fitoestrogênios	daidzeína	metaresinol
	genisteína	enterodiol
Agentes terapêuticos e farmacêuticos	dietilestilbestrol (DES)	17 α -etinilestradiol (EE ₂)
Estrogênios naturais	estrona (E ₁)	17 β -estradiol (E ₂)

Fonte: adaptado de Bila e Dezotti (2007).

2.1.1. Estrogênios

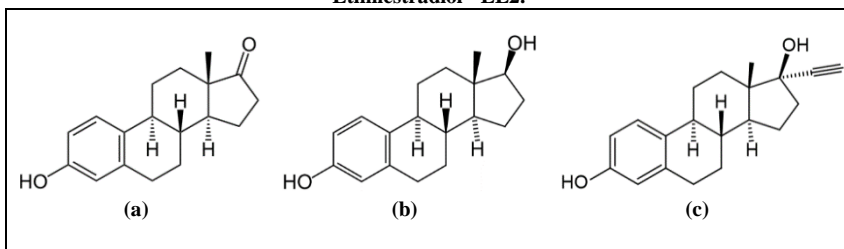
Os estrogênios possuem origem tanto natural quanto sintética. Naturalmente, são produzidos nos organismos animais por seus sistemas endócrinos, sendo responsáveis pelo desenvolvimento de características secundárias femininas dos indivíduos. Os estrogênios sintéticos, por sua vez, são produzidos em laboratório para fins terapêuticos de reposição hormonal e contraceptivo.

Os estrogênios que causam maior preocupação por sua presença no ambiente são os naturais E₁ e E₂, e o sintético EE₂, tanto devido aos

seus maiores potenciais de desregulação endócrina, quanto às quantidades que são continuamente lançadas e encontradas nos corpos hídricos (LINTELMANN et al., 2003; REIS FILHO, ARAÚJO e VIEIRA, 2006). Destaca-se que o grande potencial de desregulação endócrina destas substâncias é evidenciado pelos efeitos adversos causados na fauna aquática mesmo nas baixas concentrações em que se encontram nos ambientes aquáticos, sendo que concentrações abaixo de 1,0 ng/L já são capazes de causar anomalias à estes organismos (SUMPTER, 1998; SOLÉ et al., 2000). O principal impacto ambiental referente à ação dos hormônios nos organismos aquáticos, verificado em corpos receptores de ETE, é a feminização de machos de diferentes espécies de peixes. (RODGERS et al., 2000; SOLÉ et al., 2001; THORPE et al., 2003).

As estruturas químicas dos estrogênios E1, E2 e EE2 são bastantes semelhantes, possuindo, cada uma, três anéis carbônicos hexagonais e um pentagonal, além da presença do grupo hidroxila em um dos anéis hexagonais, caracterizando-os como fenólicos e conferindo atividade biológica e estrogênica aos compostos. A diferença química entre os estrogênios se dá no grupo químico ligado ao anel pentagonal (BILA, 2005), como ilustra a Figura 1.

Figura 1 –Estruturas químicas para (a) Estrona - E1; (b) 17 β -Estradiol - E2; (c) 17 α -Etinilestradiol - EE2.



Fonte: Reis Filho, Araújo e Vieira, 2006.

Os estrogênios E1, E2 e EE2 caracterizam-se por serem pouco solúveis em água, com produtos de solubilidade (γ_{sat}) menores que 13 mg/L, sendo o sintético EE2 aproximadamente 25 vezes menos solúvel que os naturais E1 e E2. Os estrogênios caracterizam-se ainda pela baixa volatilidade, confirmada por seus baixos valores de pressão de vapor, sendo o EE2 o menos volátil dos três e o E1 e o E2 com pressões de vapor consideradas idênticas. As meia-vidas dos estrogênios apresentam-se relativamente curtas, sendo que o composto sintético é o

que apresenta maior persistência no ambiente. As principais características físico-químicas dos hormônios são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físico-químicas de estrogênios.

Composto	CAS-no	Fórmula	γ_{sat} ($\mu\text{g/L}$)	Pressão de vapor (mm Hg)	Meia-vida (dias)
E1	53-16-7	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	12420	$2,3 \times 10^{-10}$	2 – 3
E2	50-28-2	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	12960	$2,3 \times 10^{-10}$	2 – 3
EE2	57-63-6	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	483	$4,5 \times 10^{-11}$	4 – 6

γ_{sat} : solubilidade em água à 25°C; K_{oc} : constante de sorção

Fonte: adaptado de Lintelmann et al., 2003.

2.1.1.1. Origem e dispersão de estrogênios no ambiente

A presença de estrogênios no ambiente, especialmente no meio aquático, tem origem na sua excreção pela urina e pelas fezes de seres humanos e animais. Estes hormônios podem tanto ser formados naturalmente pelos organismos, quanto ingeridos na forma de medicamentos contraceptivos, sendo as maiores quantidades liberadas pela urina de mulheres e fêmeas. Em menor quantidade, estes hormônios também são excretados pela urina e fezes de homens e machos, na forma de conjugados polares inativos, predominantemente como glucuronídeos e sulfatos. Entretanto, estudos demonstram que esses estrogênios são encontrados nas ETE na forma livre, apontando para a ocorrência de reações de transformação dessas substâncias no seu percurso pela rede coletora até a ETE e também durante o processo de tratamento (TERNES, KRECKEL e MUELLER, 1999; LOPES et al., 2008). Tyler e Routledge (1998) associaram estas reações de transformação à ação de enzimas produzidas por bactérias habitualmente encontradas em áreas de despejo de efluentes, gerando compostos biologicamente ativos e com elevado potencial de perturbação endócrina. D'Ascenzo et al. (2003) tem a mesma conclusão, sendo mais específico quando afirma que esta transformação ocorre pela ação das enzimas glucuronidase e arilsulfatase, produzidas por bactérias *Escherichia coli*, presentes em abundância nos efluentes domésticos. Dessa forma, as redes coletoras e as ETE podem ser consideradas

reatores que convertem estrogênios da forma inativa (conjugada) em ativa (livre) (LOPES et al., 2008).

Fotsis, Jarvenpää e Adlercreutz (1980) realizaram estudos do perfil estrogênico da urina de humanos. Os estudos revelaram que as mulheres grávidas foram a maior fonte de liberação natural dos hormônios E1 e E2, enquanto que as mulheres que utilizavam medicamentos contraceptivos foram as únicas responsáveis pela liberação do hormônio sintético EE2, pela urina, que também foi o único tipo de hormônio a ser liberado neste grupo. Os resultados dos estudos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Excreção diária (µg) per capita de estrogênios por humanos.

Nome comum	E1	E2	EE2
Homens	3,9	1,6	-
Mulheres menstruando	8,0	3,5	-
Mulheres na menopausa	4,0	2,3	-
Mulheres grávidas	600,0	259	-
Mulheres usando medicamentos contraceptivos	-	-	35

Fonte: Fotsis, Jarvenpää e Adlercreutz (1980).

Embora tenham meia-vida considerada curta (até seis dias, no caso do EE2) quando comparados a outros perturbadores endócrinos, como pesticidas, organoclorados e metais pesados, os estrogênios são considerados persistentes no ambiente devido à constância com que são inseridos no meio, confirmando a preocupação ambiental relacionada a estes contaminantes (REIS FILHO, ARAÚJO e VIEIRA, 2006).

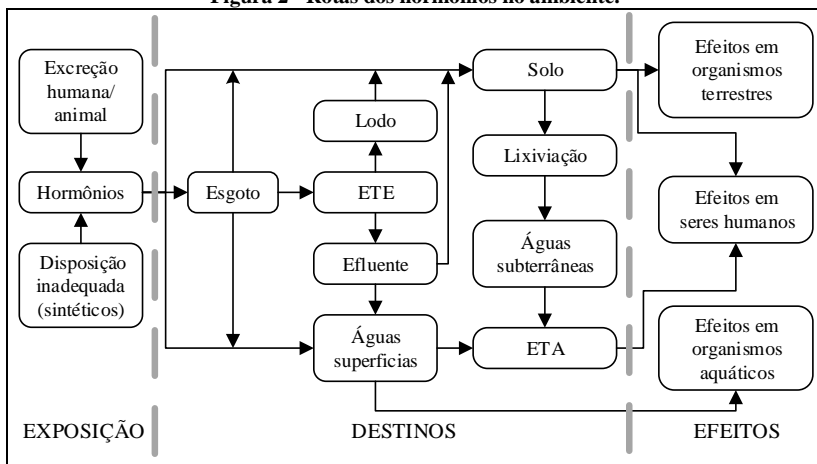
Pelo fato dos processos convencionais de tratamento de efluentes, geralmente utilizados nas ETE, não serem capazes de remover eficientemente os estrogênios, estes acabam sendo lançados aos corpos hídricos receptores, que por vezes são também utilizados como fonte de captação para o abastecimento público de água, cujos tratamentos convencionais, utilizados em grande parte das ETA, também não propiciam remoção adequada destes contaminantes, atingindo consequentemente seres humanos e animais (TERNES, KRECKEL e MUELLER, 1999).

Uma fonte potencial de contaminação do solo e águas subterrâneas, por hormônios e outros desreguladores endócrinos, é a aplicação do lodo de ETE em campos de agricultura. Esta disposição contamina diretamente o solo e, posteriormente, as águas subterrâneas pela percolação dos contaminantes pelo solo e também as águas

superficiais, através do carregamento hidráulico destes elementos para cursos de água, pela ação de chuvas (TERNES et al., 1999).

A Figura 2 ilustra as principais rotas percorridas pelos hormônios no ambiente, desde a sua no ambiente, até atingir os indivíduos que sofrerão os efeitos que provocam.

Figura 2 - Rotas dos hormônios no ambiente.



Fonte: adaptado de Velagaletti (1995).

Conforme apresentado por Ternes et al. (1999) em investigações sobre ocorrências de hormônios em ETE, em 16 ETE municipais da Alemanha, se verificaram as concentrações médias de 80 ng/l de E1, 3 ng/l de E2 e 15 ng/l de EE2. No mesmo trabalho, em 10 ETE canadenses, os resultados foram de 48, 64 e 42 ng/l para E1, E2 e EE2, respectivamente, enquanto que em uma ETE brasileira, localizada no município de Penha (RJ), as concentrações de E1 e E2 no afluente bruto eram de 40 e 21 ng/l, respectivamente. Belfroid et al. (1999) constataram que as concentrações de estrogênios no efluente em três ETE holandesas variaram entre 0,4 - 47 ng/l para E1, 0,6 - 12 ng/l para E2 e 0,2 - 7,5 ng/l para EE2. Tais resultados indicam que há uma dificuldade, principalmente dentro das precariedades não raras em ETE brasileiras, em monitorar a presença e a eficiência de remoção destes estrogênios, visto às baixas concentrações observadas, da ordem de nanogramas por litro, necessitando de métodos mais sofisticados e onerosos de quantificação destas substâncias.

2.1.1.2. Consequências da exposição à estrogênios

Tem-se associado muitos efeitos nocivos em organismos animais à presença de estrogênios no ambiente, que estariam atuando como perturbadores endócrinos nestes seres. Dentre as principais ocorrências, destacam-se: anomalias no sistema reprodutivo de animais (peixes, répteis e pássaros); indução da síntese de vitelogenina (VTG) no plasma de peixes e; efeitos na saúde de humanos, tais como, redução na produção de esperma e aumento da incidência de alguns tipos de câncer. Entretanto, o tema ainda é debatido mundialmente em diversas pesquisas científicas, que buscam evidências reais de que os hormônios possam causar danos à saúde de humanos e animais. (BILA, 2005; BILA e DEZOTTI, 2007).

Efeitos de hermafroditismo e até mesmo feminização completa de espécies de peixes machos foram verificados em diversos estudos baseados na exposição destes à estrogênios (PANTER, THOMPSON E SUMPTER 1998; PATYNA et al., 1999; FOLMAR et al., 2000; RODGRES-GRAY et al., 2001; KANG et al., 2002).

Em humanos, alguns estudos apontam certa relação entre a exposição de homens à estrogênios e a incidência de anomalias no sistema reprodutivo masculino, inclusive a ocorrência de câncer de testículo. Esta relação foi acompanhada da verificação de queda da qualidade do sêmen destes indivíduos, especialmente na redução da concentração e mobilidade de seus espermatozoides (AUGER et al. 1995; WEBER et al., 2002).

Bila e Dezotti (2007) realizaram uma revisão sobre o assunto, através de pesquisas de diversos autores que associavam anomalias em animais aquáticos à ação de perturbadores endócrinos presentes no ambiente. A Tabela 4 apresenta um resumo desta revisão, com a associação de possíveis efeitos causados por estrogênios em animais aquáticos.

Tabela 4 - Efeitos associados a estrogênios.

Composto	Efeito associado
E1	Indução da síntese de VTG em peixes Inibição do crescimento testicular em peixes
E2	Feminização de peixes Alteração nas gônadas de peixes

Composto	Efeito associado
E2	Hermafroditismo de peixes
	Incidência de testículo-óvulos nas gônadas de peixes
	Declínio na reprodução de peixes
	Inibição do crescimento testicular de peixes
	Mortalidade elevada dos descendentes de peixes
	Indução da síntese de VGT no sangue de peixes e tartarugas
EE2	Alterações nas produções de ovos de tartarugas.
	Indução da síntese de VGT no sangue de peixes
	Mortalidade de espécies de peixes
	Declínio na reprodução de peixes

Fonte: adaptado de Bila e Dezotti (2007).

2.1.1.3. Tecnologias de tratamento de esgoto visando à remoção de estrogênios

Os processos convencionais de tratamento de esgoto, por vezes, se demonstram ineficientes na remoção de micropoluentes, categoria em que se inserem os estrogênios. Assim, processos mais eficazes de tratamento, a nível terciário, vêm sendo estudados para a remoção de estrogênios (BILA e DEZOTTI, 2007).

Muitos estudos foram desenvolvidos para avaliar a eficiência de remoção de estrogênios em diversas tecnologias de tratamento de esgotos, principalmente aquelas baseadas em processos físicos (como adsorção e filtração por membranas), biológicos (por ações bacteriológicas, microalgais e enzimáticas) e processos de oxidação avançada (fotólises, fotocátalises heterogêneas, oxidantes fortes e sua combinação com ação UV e sonolises) (SILVA, OTERO e ESTEVES, 2012).

Ternes et al. (1999) verificaram em uma ETE brasileira, maiores eficiências de remoção de estrogênios em um tanque de aeração do que em um filtro biológico, que recebeu o mesmo esgoto a ser tratado. Tais resultados eram esperados devido à maior atividade microbiana dos sistemas com aeração mecânica, gerando degradação mais intensa dos compostos. No mesmo estudo, uma unidade de tratamento aerada da Alemanha apresentou taxas de remoção dos estrogênios muito menores

do que as observadas na ETE brasileira, sendo o fato associado a diferença de temperatura entre as duas localidades, que foi superior à 20°C, sendo menor na ETE alemã.

Processos de filtração em membranas foram estudados por Comerton, et al. (2008) que constataram eficiências superiores à 95% de remoção de estrogênios utilizando-se osmose inversa e maior flutuação para processos de nanofiltração, que variaram entre 7 e 98% de remoção, sendo que os resultados foram diretamente proporcionais ao tamanho dos poros das membranas.

2.2. Biorreatores à membrana

A tecnologia de BRM consiste da associação de processos biológicos com membranas de microfiltração ou ultrafiltração, que são utilizadas em substituição aos decantadores secundários de sistemas de lodos ativados convencionais, para separação de fases. Devido ao tamanho dos poros das membranas, os BRM são capazes de reter completamente sólidos suspensos e bloquear a passagem de patógenos do esgoto para o permeado destas unidades, que pode ser utilizado como água não potável (VIANA et al., 2005).

A retenção completa dos sólidos em BRM faz com que o desempenho de tratamento de esgotos por esta tecnologia independa das características de floculação do lodo, fator que é altamente influente aos sistemas de lodo ativado, sobretudo na etapa de clarificação do efluente, no decantador secundário (ROSENBERGER et al., 2002).

As elevadas concentrações de sólidos em BRM, são acompanhadas de baixas relações alimento/microrganismos (A/M) e reduzidos volumes exigidos para o tanque de aeração. Sob estas condições, a respiração endógena da biomassa pode ocorrer nos BRM, favorecendo a biodegradação da matéria orgânica para a manutenção celular. Também são comuns as baixas produções de lodo em BRM, sendo aproximadamente 50% menores do que as verificadas em sistemas de lodos ativados com aeração prolongada (CHOI et al., 2005).

Os elevados TDC e concentrações de biomassa em BRM são responsáveis pela efetiva taxa de nitrificação, sem que haja necessidade de aeração intensa nestes sistemas, bem como pelas elevadas taxas de desnitrificação (DAVIES, LEE e HEATH, 1998). Entretanto, para minimizar os efeitos de colmatação da membrana, em BRM com membranas submersas, são comumente aplicadas maiores taxas de aeração, principalmente sob os módulos de filtração, para dispersar os

sólidos próximos às membranas, reduzindo a colmatação e a frequência de limpeza dos módulos (JUDD, 2011).

Segundo reportado por Visvanathan, Aim e Parameshwaran (2000) o teor de sólidos totais em BRM pode chegar até 40 g/L em BRM e os principais fatores que afetam o desempenho desta tecnologia são: o tipo de membrana utilizada; o fluxo de filtração; a aeração sob a membrana; o *fouling*; o modo de operação; o arranjo do sistema e; a viscosidade do líquido.

As principais vantagens dos BRM no tratamento de esgotos referem-se à: (1) capacidade de tratar elevadas cargas orgânicas volumétricas com TDH reduzidos; (2) menor geração de lodo por conta dos elevados TDC; (3) operação com níveis de OD reduzido, com possibilidade de ocorrência de nitrificação e desnitrificação, desde que haja TDC elevado; (4) produção de efluentes de excelente qualidade, com reduzidas concentrações DBO, turbidez e densidade de bactérias e ausência de SST, e; (5) exigência de menores áreas para implantação (METCALF & EDDY, 2003).

As principais desvantagens da tecnologia de BRM para o tratamento de esgotos, referem-se: (1) ao elevado custo de implantação; (2) à vida útil relativamente curta dos módulos de membranas, variando entre 3 e 5 anos; (3) ao elevado consumo de energia, e; (4) à colmatação das membranas, exigindo controle e manutenção (METCALF & EDDY, 2003).

Dentre as desvantagens da tecnologia de BRM destaca-se a colmatação das membranas de microfiltração e ultra filtração utilizadas na separação das fases sólida e líquida. Por colmatação entende-se o processo de obstrução progressiva dos poros de membranas, devido à penetração de solutos presentes em solução macromoleculares ou em suspensão coloidal (LAPOLLI, BERGAMASCO e CAMPOS, 1999).

2.2.1. Estudos de biorreatores à membrana para tratamento de esgotos com foco na remoção de estrogênios.

Os processos biológicos de tratamento de esgotos têm demonstrado elevadas eficiências de remoção de estrogênios, especialmente aqueles que utilizam lodo ativado em seus reatores, com aeração mecânica, como as variações do sistema de lodos ativados e de BRM, apresentando remoções acima de 80% destes contaminantes dos efluentes (TERNES et al., 1999; LI et al., 2005; HASHIMOTO et al., 2007; HASHIMOTO e MURAKAMI, 2009; ESTRADA-ARRIAGA e MIJAYLOVA, 2011b).

Dentre os processos biológicos, a tecnologia de BRM apresenta as maiores eficiências de remoção de estrogênios de esgotos, sendo promissora na remoção do estrógeno sintético EE2, que se apresenta como o mais persistente aos tratamentos biológicos (CLOUZOT et al., 2010).

Estrada-Arriaga e Mijaylova (2011a) verificaram que o TDH e o TDC que apresentaram as maiores eficiências de remoção de estrogênios (E1, E2 e EE2) em um BRM em escala de laboratório foram 12 horas e 60 dias, respectivamente, bem como mínima colmatação do módulo de membrana e a maior taxa de nitrificação. O estudo revelou ainda uma relação diretamente proporcional entre a nitrificação e a taxa de remoção dos estrogênios no BRM. A remoção dos hormônios no BRM se deu principalmente pela ação de biodegradação destes compostos pelos microrganismos do lodo, enquanto que o mecanismo de adsorção teve atuação insignificante.

Gunnarsson et al. (2009) constataram maiores eficiências de remoção de estrogênios em um BRM comparado à um sistema de lodos ativados, instalados em uma ETE piloto. E1 e E2 foram praticamente removidos totalmente do efluente e o EE2 apresentou-se mais resistente, obtendo, entretanto, elevada remoção (91%). O melhor desempenho do BRM foi associado aos TDC e SSV maiores do que os do sistema de lodos ativados.

Na comparação das eficiências de remoção de estrogênios entre um sistema de lodos ativados em escala real e um BRM piloto, Radjenovic, Petrovic e Barceló (2007) concluíram que a unidade de lodos ativados foi mais sensível à variação dos parâmetros operacionais, verificado pela maior flutuação das eficiências de tratamento, enquanto que o BRM apresentou maior constância nos resultados, que também foram superiores na comparação. Os melhores resultados de remoção de fármacos no BRM foram associados às maiores concentrações de biomassa e matéria orgânica, idade de lodo mais avançada, menor tamanho efetivo de partículas da biomassa e maior presença de microrganismos especializados neste piloto.

A utilização de membrana em BRM, como mecanismo de separação de sólidos em líquidos, em substituição à unidade de decantação de lodos ativados, foi tida como causa do efluente de melhor qualidade do BRM, observado nos estudos de Zhou et al. (2011), em comparação destas duas tecnologias no tratamento de esgoto. Os melhores resultados obtidos no BRM foram associados à adsorção das substâncias na membrana. O mesmo estudo revelou ainda que a

eficiência de remoção do EE2 foi mais dependente do TDC do que para o E2 e que houve formação de E1 durante a degradação de E2.

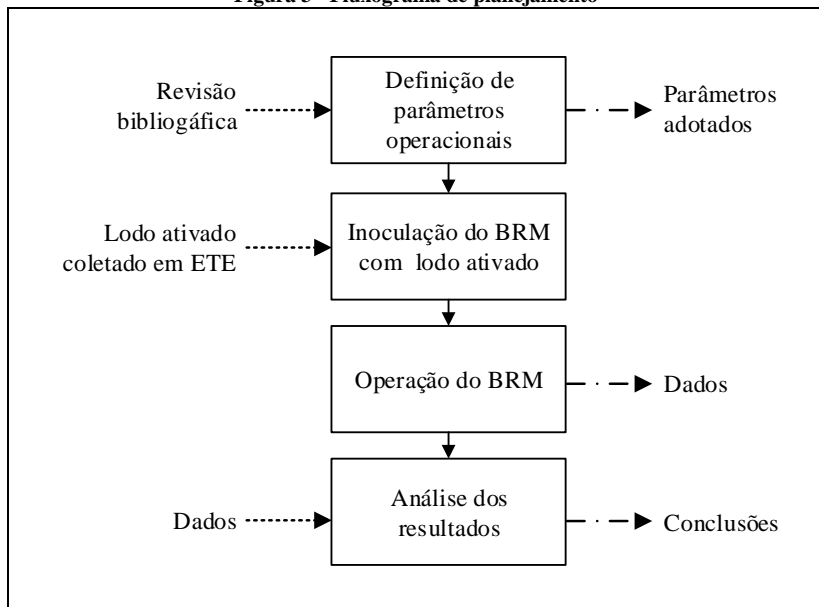
Maeng et al. (2013) estudaram a influência de bactérias autótrofas e heterótrofas na remoção de estrogênios no BRM e verificaram direta relação entre a presença de microrganismos nitrificantes e a remoção de EE2 do sistema, indicando que estes microrganismos são capazes de degradar eficientemente este estrogênio sintético. As remoções de E1 e E2 no BRM apresentaram menores dependências destes microrganismos nitrificantes, entretanto mostraram relação direta com a atividade biológica aeróbia do meio, bem como foi verificado para EE2. No mesmo estudo, foi evidenciada também que a eficiência de remoção de EE2 depende diretamente do TDC aplicado ao reator e que a remoção dos estrogênios ocorreu principalmente (78%) por biodegradação, enquanto que o mecanismo de sorção teve menor participação na eficiência de remoção global destes compostos (22%).

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) e no Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, em paralelo a tese desenvolvida pela doutoranda Jossy Karla Brasil Bernardelli.

O planejamento deste trabalho iniciou-se a partir da revisão bibliográfica realizada sobre assuntos inerentes ao tema, principalmente com base em estudos de remoção de hormônios em BRM. Desta pesquisa definiram-se os parâmetros operacionais do piloto de BRM. Foi realizada a inoculação de lodo ativado no reator e posto em funcionamento com a adição do esgoto sintético, que foi tratado pelo sistema. Durante o período de operação, foram coletadas amostras de pontos/momentos chave do sistema para realização de análises dos parâmetros e interpretação dos dados obtidos, permitindo a conclusão do trabalho. A Figura 3 ilustra em um fluxograma as etapas de planejamento do presente estudo.

Figura 3 - Fluxograma de planejamento



3.1. Equipamentos e materiais

3.1.1. Esgoto sintético

Para alimentar o piloto de BRM, foi preparado esgoto sintético em laboratório, sendo também adicionados os estrogênios em sua composição. O esgoto sintético compõe-se de micro e macro nutrientes diluídos em água, para possibilitar a alimentação dos reatores através de bombeamento hidráulico. A Tabela 5 apresenta a composição do esgoto sintético utilizado neste trabalho. Esta mesma composição de esgoto sintético foi utilizada por Estrada-Arriaga e Mijaylova (2011a; 2011b) no estudo da remoção dos estrogênios E1, E2 e EE2 em um sistema piloto de BRM.

Tabela 5 - Composição do esgoto sintético

Composto	Fórmula Química	Concentração (mg/L)
Metanol	CH ₃ OH	500*
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	90,0
Fosfato de potássio dibásico	K ₂ HPO ₄	9,000
Fosfato monobásico de potássio	KH ₂ PO ₄	8,400
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	17,400
Molibdato de amônio tetrahidratado	(NH ₄) ₆ Mo ₇ .4H ₂ O	0,010
Cloreto de cálcio diidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	4,400
Sulfato de magnésio heptahidratado	MgSO ₄ .7H ₂ O	12,200
Sulfato de zinco heptahidratado	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,120
Sulfato de manganês heptahidratado	MnSO ₄ .7H ₂ O	0,040
Cloreto de cobalto hexahidratado	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,030
Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	0,023

*µL / L

Fonte: Estrada-Arriaga e Mijaylova (2011).

Tendo em vista que os hormônios E1, E2 e EE2 possuem baixa solubilidade em água, o metanol, substância responsável pela simulação da matéria orgânica de esgotos no esgoto sintético, foi utilizado para diluição destes estrogênios em meio líquido. A solução contendo hormônios e metanol foi preparada isoladamente dos outros componentes do esgoto sintético e armazenada sob refrigeração à -20°C, sendo adicionada ao meio sintético no momento da alimentação dos reatores.

3.1.2. Hormônios

Os hormônios utilizados neste trabalho foram Estrona (E1), 17 β -Estradiol (E2) e 17 α -Etinilestradiol (EE2). Estes foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, com as seguintes especificações:

- E1: Estrona 46573 – VETRANAL™ padrão analítico;
- E2: β -Estradiol E1132 – padrão analítico;
- EE2: 17 α -Etinilestradiol E4876 - \geq 98% pureza.

A preparação da solução de estrogênios e a quantidade adicionada aos reatores foram calculadas e realizadas visando fornecer ao BRM a concentração de 100 μ g/L de cada hormônio.

3.1.3. Inoculo

O piloto de BRM foi inoculado com lodo ativado proveniente de uma ETE do município de Florianópolis, SC. O lodo foi coletado diretamente do tanque de aeração do sistema de tratamento de esgoto da ETE, composto por lodos ativados com aeração prolongada precedido por seletor biológico.

O volume de lodo coletado foi levado para o LaRA e deixado sob repouso para elevar a concentração de sólidos, através de sua sedimentação e posterior remoção do sobrenadante. Realizou-se a quantificação dos sólidos suspensos voláteis do lodo concentrado para calcular e inocular uma quantidade de lodo que resultasse em uma concentração de aproximadamente 3.000 mg/L de SSV no BRM.

3.1.4. Piloto de biorreator à membrana

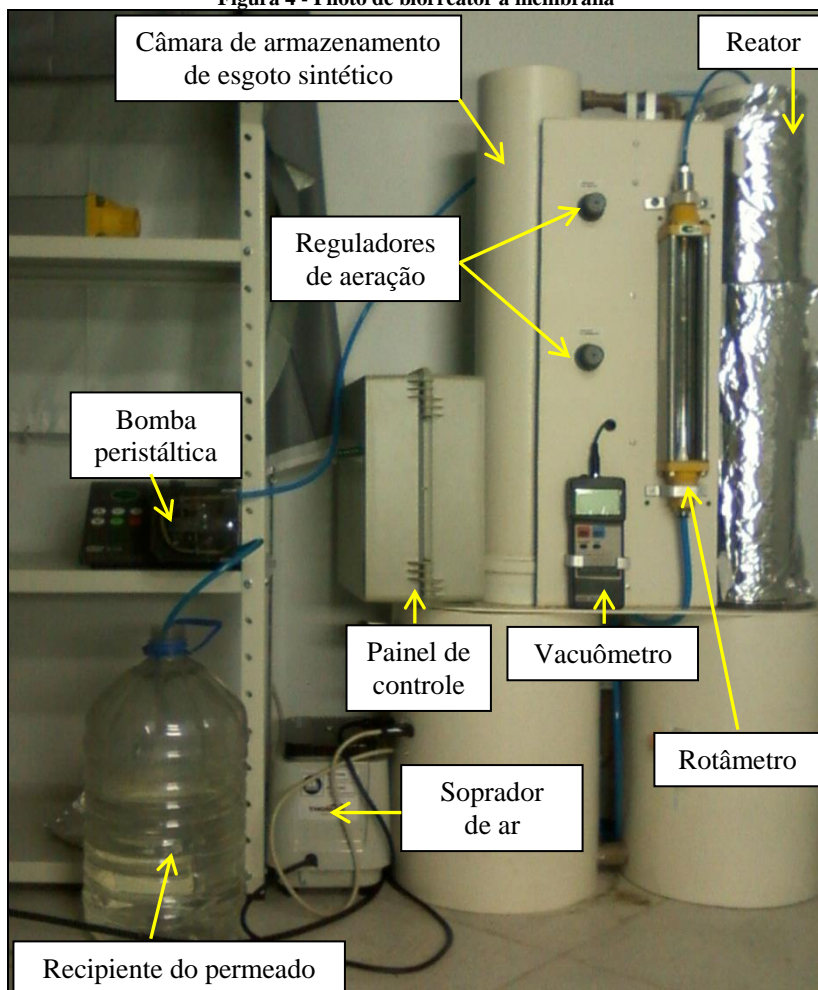
O piloto de biorreator a membrana foi instalado em local que dispunha de controle da temperatura ambiente, para fixar este parâmetro físico e permitir avaliação dos outros parâmetros físico-químicos de interesse, sem sofrer sua influência. A Tabela 6 detalha os principais elementos que compõem o piloto de BRM, bem como suas funções e características, que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho e a Figura 4 ilustra-o.

Tabela 6 - Características dos componentes do piloto de biorreator à membrana.

Componente	Características
Câmara de armazenamento de esgoto sintético	<ul style="list-style-type: none"> • Construída com um tubo de PVC, DN 150 e 75 cm de comprimento, totalizando uma capacidade de armazenamento de 13 L, disposto verticalmente.
Recipiente do permeado	<ul style="list-style-type: none"> • Galão plástico com volume aproximado de 10 L.
Reator (câmara de aeração)	<ul style="list-style-type: none"> • Construído com um tubo acrílico, DN150 e 75 cm de comprimento, totalizando uma capacidade de armazenamento de 13 L, disposto verticalmente; • Possui aeradores instalados no fundo, para prover aeração do meio; • Possui dois eletrodos sensores de nível do efluente; • Contém o módulo de membrana, que fica submerso no efluente, sobre os aeradores.
Módulo de membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana do fabricante PAM; • Fabricada em polieterimida; • Membrana de microfiltração, com diâmetro dos poros de 0,3 μm; • Conformação em fibra oca, com fluxo de filtração do meio externo para o meio interno; • Constituída por 72 fibras; • Diâmetro do módulo: 9 cm; • Comprimento total do módulo: 32 cm; • Área de filtração resultante de 0,178 m^2;

Componente	Características
Módulo de membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Possui saída de ar na parte inferior, para minimizar a colmatação.
Painel de controle	<ul style="list-style-type: none"> • Contém as chaves de acionamento (manual, desligado, automático) das etapas de alimentação, aeração e filtração; • Possui controlador lógico programável (CLP) para automatização das etapas do tratamento.
Sistemas de bombeamento	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema de recirculação do esgoto sintético dentro da câmara de armazenamento, para homogeneização do esgoto sintético; • Sistema de alimentação do reator com o esgoto sintético da câmara de armazenamento; • Sistema de bombeamento para filtração pelo módulo de membrana, composto por uma bomba peristáltica (WATSON MARLOW 505S).
Tubulações e válvulas	<ul style="list-style-type: none"> • Extravasor do reator: PVC DN20; • Interligação da câmara de armazenamento do esgoto sintético com o reator: PVC DN20, com válvula globo de PVC DN20; • Drenos da câmara de armazenamento do esgoto sintético e do reator: PVC DN20 com válvulas globo de PVC DN20; • Tubulação de filtração do módulo de membrana: mangueira plástica de diâmetro interno 6 mm.
Soprador de ar, reguladores de aeração, rotâmetro e vacuômetro	<ul style="list-style-type: none"> • Soprador THOMAS LP-120H; • Rotâmetro OMEL (medição da vazão de ar do sistema de aeração do módulo de membrana) com capacidade de medição de vazão entre 0,0 e 8,0 NL/min; • Vacuômetro HOMIS VDR 920.

Figura 4 - Piloto de biorreator à membrana



3.2. Desenvolvimento experimental

O piloto de biorreator à membrana foi operado durante o período de 35 dias, com início no dia 19/10/2013 e término de operação na data de 23/11/2013. O sistema foi operado em regime de batelada sequencial, com ciclos de tratamento com duração de quatro horas cada, totalizando seis ciclos por dia. Cada ciclo se compôs de três etapas sequenciais de tratamento, sendo: (1) enchimento do reator com o

esgoto sintético da câmara de armazenamento, com duração considerada desprezível (cerca de cinco segundos) dentro de cada ciclo; (2) aeração, com duração de 60 minutos, iniciada após o enchimento; (3) filtração do efluente pelo módulo de membrana (mantendo a aeração do sistema ligada), com duração de 180 minutos, iniciada após a etapa de aeração. Para amenizar os efeitos de colmatação da membrana, se optou pelo regime de filtração intermitente durante os 180 minutos de filtração, em que a bomba peristáltica operava de maneira descontínua, com 9 minutos de filtração e 1 minuto de relaxamento. Tal concepção totalizava ao final de cada ciclo 162 minutos de filtração efetiva e 18 minutos de relaxamento das membranas. A Figura 5 ilustra a operação do piloto de BRM em um fluxograma e a Tabela 7 apresenta o resumo das condições operacionais adotadas para o sistema, referentes à parâmetros de operação.

Figura 5 - Fluxograma de operação do piloto de biorreator à membrana.

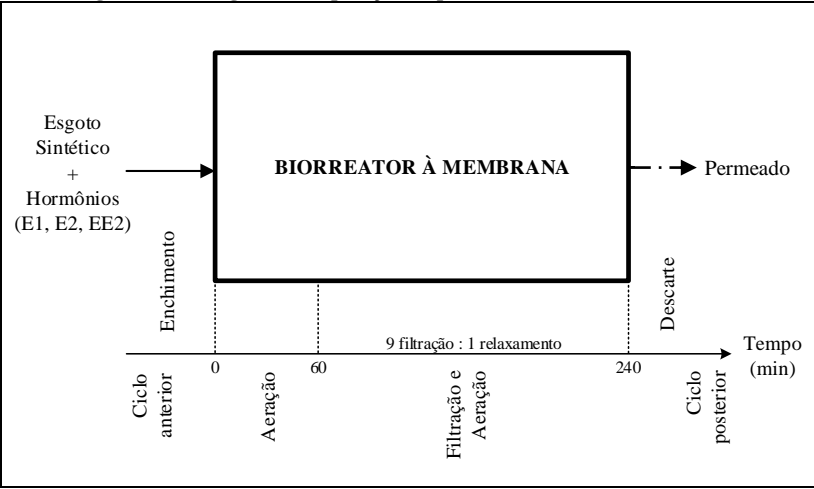


Tabela 7 - Parâmetros operacionais adotados.

Condição	Unidade	Valor
Vazão de filtração efetiva	L/h	0,38
Vazão do sistema	L/d	6,00
Volume máximo do reator	L	5,0
Volume mínimo do reator	L	4,0
Volume tratado por ciclo	L	1,0

Condição	Unidade	Valor
Taxa de troca volumétrica	%	20,0
Tempo de aeração por ciclo	min	240
Tempo de aeração sem filtração por ciclo	min	60
Tempo de filtração por ciclo	min	180
Tempo de filtração efetiva por ciclo	min	162
Tempo relaxamento por ciclo	min	18
Duração de cada ciclo	min	240
Número de ciclos por dia	ciclos	6
Área de filtração da membrana	m ²	0,178
Fluxo	L/m ² .h	2,16
Tempo de detenção hidráulica (TDH)	d	0,83
Tempo de detenção celular (TDC)	d	30
Concentração de E1, E2 e EE2	µg/L	100

A idade do lodo foi mantida em 30 dias através da retirada de 166 mL de lodo uma vez por dia, sendo este volume calculado pelo balanço de massa do sistema.

3.3. Análises

Para avaliação do desempenho do BRM, foram coletadas amostras e realizadas análises dos parâmetros de qualidade duas vezes por semana, com amostras coletadas em quatro momentos dos ciclos de tratamento: esgoto sintético, coletado na câmara de armazenamento no momento de enchimento do BRM; interior do BRM, no momento imediatamente após o término do enchimento do mesmo, no qual o BRM possui o volume máximo de cinco litros; interior do BRM no momento imediatamente anterior ao enchimento do sistema, no qual o BRM possui um volume total de quatro litros em seu interior; permeado do BRM, coletado no recipiente de esgoto tratado.

Os parâmetros a serem monitorados durante os ciclos de operação, bem como seus métodos e equipamentos de análises, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Análises físico-químicas, métodos e equipamentos.

Análise	Métodos e equipamentos
DQO	Método colorimétrico de refluxo fechado, Kit Hach e espectrofotômetro Hach modelo DR/2010.
Nitrogênio amoniacal	Método de Nessler com Kit Hach e espectrofotômetro Hach modelo DR/2010.
Nitrito	Cromatografia de íons, Dionex.
Nitrato	Cromatografia de íons, Dionex.
SST, SSV e SSF	Método gravimétrico.
pH	Método potenciométrico, pHmetro Thermo Scientific Orion 3 Stars.
Turbidez	Método nefelométrico, turbidímetro Hach 2100P.
Temperatura	Termômetro de mercúrio.
OD	Oxímetro portátil YSI-55.
Hormônios (E1, E2 e EE2)	Extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A determinação da concentração de hormônios nas amostras é apresentada detalhadamente no item 3.3.1, a seguir.

3.3.1. Determinação de hormônios

Para a determinação da concentração dos hormônios E1, E2 e EE2 foram coletadas amostras do esgoto sintético e do permeado, para avaliação da eficiência global de redução destes compostos, como também do interior do reator, no início e no fim dos ciclos, para avaliar o comportamento dos compostos na presença da biomassa. As amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro com abertura nominal de 0,7 μm , sendo posteriormente reduzido o pH do líquido filtrado para 3,0, com adição de ácido clorídrico (HCl) 6 mol/L. As amostras acidificadas foram acondicionadas sob refrigeração, em frascos com proteção contra a penetração de luz.

A coluna de extração foi condicionada com a passagem sequencial de 6 mL de metanol seguidos de 6 mL de água Milli-Q, cujo pH também foi ajustando anteriormente para 3,0, com a adição de HCl 6 mol/L. Após o condicionamento das colunas de extração, as amostras foram

percoladas através destas por um sistema de vácuo com pressão controlada (manifold), com o auxílio de uma bomba centrífuga com registro regulador, de forma a garantir um fluxo de gotejamento lento e contínuo. Após a percolação das amostras, foram percolados 5 mL de água Milli-Q em cada coluna, para remoção de impurezas retidas. Em seguida, as colunas foram mantidas sob vácuo por uma hora, para secagem das mesmas.

A eluição dos analitos foi realizada pela percolação de 5 mL de acetonitrila pelas colunas. A solução de analitos eluídos foi submetida à evaporação, para separação dos analitos e o solvente. Este procedimento foi realizado em um rotaevaporador, que manteve a temperatura abaixo de 60°C por um banho termostático acoplado ao sistema. Após a evaporação total do solvente, o extrato foi reconstituído com a adição de 1 mL de metanol ao frasco contendo o analito isolado, sendo esta nova solução transferida para viais âmbar, que foram mantidos a -20°C para posterior quantificação em HPLC. As análises em HPLC foram realizadas pela doutoranda Jossy Karla Brasil Bernardelli, na Universidade Federal do Paraná, no Grupo de Desenvolvimento de Técnicas Avançadas para o Tratamento de Resíduos (TECNOTRATER), juntamente com o desenvolvimento de seu projeto de pós-graduação, que também necessitava do aparelho de HPLC em suas análises.

O método cromatográfico utilizado foi validado através de parâmetros analíticos. Neste estudo foram considerados relevantes, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e precisão instrumental. A linearidade foi avaliada pela injeção em triplicata de curvas analíticas preparadas em metanol. Foram usadas duas faixas para análise: entre 0,05 e 0,5 ppm e entre 0,2 e 5 ppm. A partir da equação da reta foi possível calcular o coeficiente de correlação. A precisão foi calculada através do coeficiente de variação. A precisão instrumental foi obtida através da injeção de um mesmo ponto da curva por três vezes consecutivas. A exatidão foi avaliada através de ensaios de recuperação, realizados em triplicata para três níveis de concentração (uma baixa, uma média e uma alta), sendo que os valores aceitáveis estabelecidos pela Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP, 1999) estão compreendidos entre 70 e 120%. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos através dos parâmetros da curva analítica, sendo:

$$LD = 3,3 \times s/S, e$$

$$LQ = 10 \times s/S, \text{ onde:}$$

s = desvio padrão do coeficiente linear da equação;

S = coeficiente angular da curva analítica.

A quantificação dos compostos foi obtida por padronização externa.

As condições cromatográficas estabelecidas para determinação de hormônios por HPLC-DAD foram: Coluna C18 - 250 mm x 4,6 mm, 5 μ m, fabricada pela Varian; Vazão 0,8 mL/min; Volume de injeção 50 μ L; Detecção DAD 197 nm; Temperatura da coluna 30 ± 2 °C; Sistema de eluição gradiente utilizando dois solventes, acetonitrila (ACN) e água (H₂O), sendo que, a variação nas proporções se procedeu da seguinte forma: condição inicial de H₂O:ACN (90:10), variação linear até H₂O:ACN (30:70) em 26 min., mudança para apenas ACN em 5 min. e, apenas ACN por 6 min. (limpeza da coluna), por fim H₂O:ACN (90:10) em 3 minutos e H₂O:ACN (90:10) por 7 minutos (reequilíbrio da coluna).

4. RESULTADOS

4.1. Hormônios

O BRM piloto demonstrou elevadas eficiências de tratamento na remoção dos estrogênios, sendo verificadas as eficiências médias de remoções globais de 98,4% para E1, 99,6% para E2 e 65,1% para EE2, confirmando a relevante persistência do composto sintético, em relação aos estrogênios naturais, verificada por Ternes, Kreckel e Mueller (1999) e Weber et al. (2005). Observou-se redução nas concentrações dos estrogênios entre o esgoto sintético e o interior do reator imediatamente após o seu enchimento, que foi ocasionada pela diluição do esgoto sintético (com elevada concentração de hormônios) e pela rápida adsorção dos compostos no lodo do reator. As maiores concentrações de estrogênios verificadas no permeado, em comparação às verificadas no interior do reator no seu fim do ciclo, ocorreram devido à geração de permeado pelo BRM se dar anteriormente ao fim do ciclo, quando concentrações maiores de hormônios eram verificadas. Além disso, os hormônios adsorvidos no lodo, próximo à superfície da membrana, podem ter sofrido dessorção devido à pressão de filtração, sendo consequentemente carregados através da membrana. Porém, a quantidade de hormônios no sistema se reduziu durante o transcorrer de cada ciclo devido à degradação biológica. Desta forma, o permeado do BRM, ao final dos ciclos, constituía-se de uma amostra composta, cuja concentração, durante a etapa de filtração variou em função do tempo.

A Tabela 9 apresenta os resultados médios das concentrações de estrogênios verificadas no estudo, bem como os dados estatísticos inerentes e a Figura 6 ilustra-os graficamente.

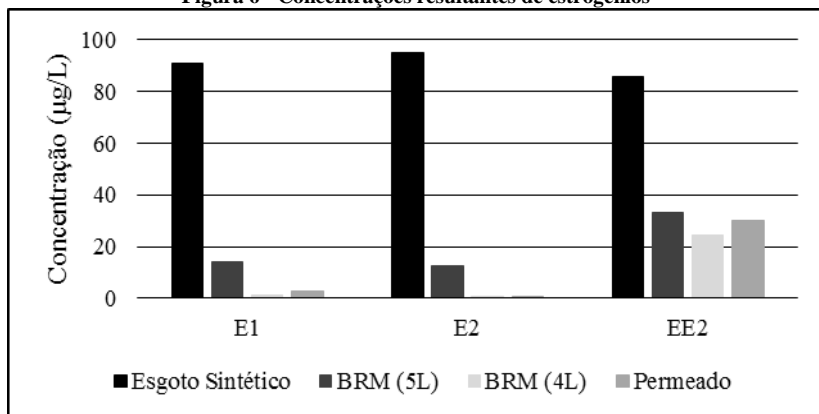
Tabela 9 - Resultados e dados estatísticos - Estrogênios

Eficiências de remoção	E1	E2	EE2
	98,4%	99,6%	65,1%

Ponto	Estrogênios	Média (µg/L)	DP (µg/L)	n
Esgoto Sintético	E1	91,08	42,62	7
	E2	94,82	55,04	7
	EE2	86,00	45,64	7
BRM (5L)	E1	14,37	2,19	3
	E2	12,52	7,8	3
	EE2	33,11	9,03	3
BRM (4L)	E1	1,01	0,52	3
	E2	0,24	0,33	3
	EE2	24,65	9,64	3
Permeado	E1	2,55	0,35	7
	E2	0,43	0,21	7
	EE2	30,04	14,33	7

n – número de amostras

DP – desvio padrão

Figura 6 - Concentrações resultantes de estrogênios

Esta mesma sequência de remoções foi verificada por Estrada-Arriaga e Mijaylova (2011a; 2011b) e Gunnarsson et al. (2009) em seus trabalhos, que utilizaram a tecnologia de BRM para tratamento de esgoto, conseguindo eficiências de remoção semelhantes para E1 e E2 e,

para EE2, eficiências maiores, acima de 90%, que são associadas aos maiores TDC utilizados por estes autores. Em paralelo, o fato do BRM estudado apresentar nitrificação praticamente nula (que será detalhada no item 4.2.2) pode também ser apontado como uma das causas da baixa eficiência de redução de EE2 no sistema, visto a sua remoção ser relacionada a ação de microrganismos nitrificantes. Maeng et al. (2013) avaliaram a influência da nitrificação na remoção de estrogênios e fármacos em um BRM e verificaram que após a adição de ATU no sistema (que reduziu a nitrificação em cerca de 80%, por inibição da atividade biológica de bactérias autótrofas) a eficiência de remoção de EE2 pelo BRM foi drasticamente afetada, sendo observada redução de aproximadamente 90% na remoção deste composto; as eficiências de remoção de E1 e E2 pelo BRM apresentaram menores dependências da nitrificação, sendo observadas, respectivamente, reduções menores do que 20 e 10% após a adição de ATU ao sistema. Contudo, a eficiência de remoção destes estrogênios naturais esteve fortemente associada a atividade biológica aeróbia. Tais resultados induzem a associar a baixa remoção de EE2 principalmente à nitrificação ineficiente, que foram simultaneamente observadas neste estudo, bem como a deduzir que a remoção de EE2 é em grande parte realizada por microrganismos nitrificantes.

As elevadas eficiências de remoção dos estrogênios naturais, bem como a menor, porém relevante, eficiência de remoção do EE2 (mesmo sem a ocorrência de nitrificação) também podem ser associadas a adsorção destes compostos no lodo do reator, ficando consequentemente retidos no BRM pela barreira física da membrana. Há, no entanto, necessidade de realização de ensaio que quantifique a concentração de estrogênios aderida ao lodo para a confirmação desta hipótese. Porém, para valores de pH entre 2,0 e 6,0, Feng et al. (2010) verificaram as maiores adsorções de EE2 no lodo, enquanto que, valores de pH acima de 6,0 reduziram consideravelmente a capacidade de adsorção do estrogênio sintético. Tais resultados podem explicar a relativa eficiência de remoção de EE2 obtida neste estudo, onde foram obtidos valores médios de pH de 5,8 e 5,6 no início e fim dos ciclos, respectivamente, mesmo sem a ocorrência de nitrificação. Este fato reduziu a eficiência de remoção deste composto de 70 para menos de 7% no estudo de Maeng et al. (2013), que operaram seu sistema com pH entre 7,7 e 7,9. Clara et al. (2004) reportaram que valores deste parâmetro acima de 9,0 elevam significativamente a solubilidade dos estrogênios no meio líquido, chegando a liberar, com pH em torno de

12,0, mais de 80% da concentração destes contaminantes adsorvidos no lodo.

Durante o período de ensaios ocorreu interrupção do fornecimento de energia aos componentes elétricos do BRM, compreendendo os sistemas de aeração, filtração e alimentação. Tal fato fez com que o BRM ficasse estagnado, com o volume de 4,6 L no reator por aproximadamente 8 horas, sem que fossem fornecidos aeração mecânica e esgoto sintético ao reator, ficando também interrompida a filtração pelo módulo de membrana, até que se verificasse o problema e se providenciassem medidas de retomada do ciclo interrompido. Este acontecimento refletiu-se nos resultados obtidos para as concentrações de estrogênios no permeado do ciclo interrompido, que sofreram aumentos significativos, acompanhados das reduções das eficiências de redução destes componentes, sendo verificadas 91,6%, 42,9% e 37,8% de remoção de E2, E1 e EE2 respectivamente. Estes resultados demonstraram que mesmo diante do desequilíbrio do sistema, a sequência de biodegradabilidade entre os hormônios se manteve como a observada para os ciclos de tratamento nas condições padronizadas. Ainda com estes resultados foi possível verificar que o E2 foi o composto que teve menor variação de eficiência de remoção, seguido pelo EE2 e o E1 apresentou a maior variação na eficiência de remoção, demonstrando ser o composto mais sensível às variações das condições de operação ocorridas.

Dando continuidade ao ciclo interrompido apenas reiniciando-o a partir do instante em que ocorreu a queda de energia e prosseguindo normalmente os ciclos seguintes, se verificou que o sistema conseguiu voltar ao equilíbrio de tratamento após 11 dias, onde as eficiências de remoção de hormônios voltaram aos valores médios obtidos anteriormente.

4.1.1. Validação do método cromatográfico

Os dados referentes aos parâmetros linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão estão apresentados na Tabela 10 e na Tabela 11, respectivamente referentes às faixas de concentrações baixa e alta dos estrogênios.

Tabela 10 - Dados de validação do método cromatográfico - faixa baixa de concentrações

Compostos	E1	E2	EE2
Equação	$y=0,0033+7,42853x$	$y=0,07623+7,255x$	$y=0,03329+6,82897x$
R²	0,99917	0,99907	0,99896
FLC (mg/L)	0,005 – 0,5	0,005 – 0,5	0,005 – 0,5
LD (mg/L)	0,005	0,0096	0,0077
LQ (mg/L)	0,0168	0,032	0,0258
Exatidão (%)*	87	107	85
Precisão (%)*	8	14,6	7,7

*Média de três concentrações 0,5; 10 e 80 µg/L.

Tabela 11 - Dados de validação do método cromatográfico - faixa alta de concentrações

Compostos	E1	E2	EE2
Equação	$y=-0,01912+7,58554x$	$y=0,09792+7,37171x$	$y=-0,01312+7,13823x$
R²	0,99975	0,9993	0,99878
FLC (mg/L)	0,2 – 5	0,2 – 5	0,2 – 5
LD (mg/L)	0,0124	0,0249	0,0244
LQ (mg/L)	0,0412	0,083	0,0812
Precisão (%)*	1,60	0,93	0,72

*Precisão instrumental medida através do desvio padrão relativo (SRD) n = 3.

Observa-se que: foram obtidos baixos limites de detecção e quantificação; a precisão e a exatidão ficaram dentro da faixa considerada aceitável pela literatura e; a linearidade apresentou ótimos resultados, sendo que os compostos E1 e E2 apresentam valores, para coeficiente de correlação, superiores a 0,999, indicando um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão (RIBANI et al. 2004).

4.2. Parâmetros químicos

4.2.1. DQO

Os resultados obtidos das análises de DQO demonstraram elevada eficiência de remoção deste parâmetro do esgoto sintético, com média de 91,2%, valor próximo aos obtidos por Radjenovic, Petrovic e Barceló (2007) e Nguyen, Ngo e Guo (2013) em estudos similares com BRM piloto, cujas concentrações de DQO no afluente e no permeado também estiveram próximas às obtidas neste estudo. Entretanto, maiores eficiências globais de redução deste parâmetro, utilizando a tecnologia de MBR, foram verificadas por Belli (2011) e Maeng et al. (2013), que obtiveram, respectivamente, 99,1% e 98,8% de reduções. À estas diferenças nas eficiências globais de redução de DQO, se associa o fato de que o pH do sistema se situou numa faixa relativamente baixa à ótima para remoção de matéria carbonácea por sistemas biológicos, que varia próximo a neutralidade (JORDÃO e PESSÔA, 1995).

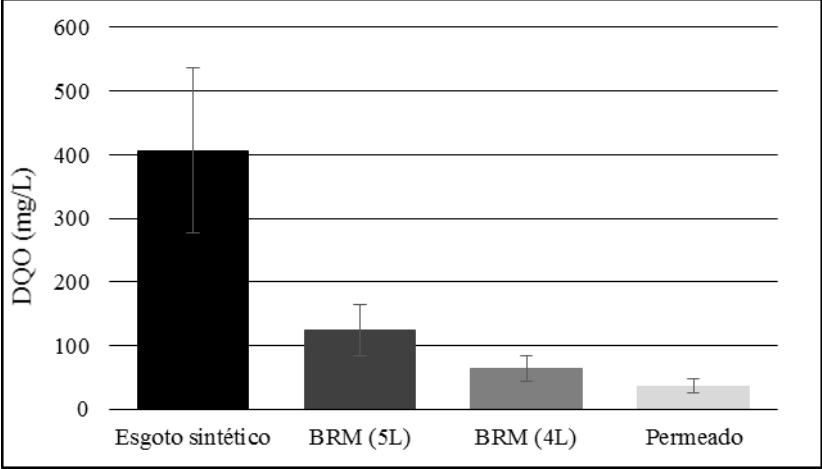
A Tabela 12 apresenta os resultados médios das concentrações de DQO verificadas no estudo, bem como os dados estatísticos inerentes e a Figura 7 ilustra-os graficamente. Para o esgoto sintético e o permeado, foram trabalhados os dados referentes à todo o período de operação e análises, visto a constância dos dados verificada, enquanto que no interior do reator foram trabalhados os três últimos resultados, referentes ao período em que o sistema apresentou comportamento constante de remoção de DQO.

Tabela 12 - Resultados e dados estatísticos - DQO

Eficiência de remoção			91,2 %
Amostra	Média (mg/L)	DP (mg/L)	n
Esgoto sintético	407	129	10
BRM (5L)	124	28	3
BRM (4L)	63	14	3
Permeado	36	20	10

n – número de amostras
DP – desvio padrão

Figura 7 - Concentrações resultantes de DQO



No interior do reator observou-se a diluição do esgoto sintético no volume mínimo de 4L do BRM, referente ao final dos ciclos, quando a concentração de DQO era mínima, resultando na concentração de DQO após a fase de enchimento, quando o sistema se encontrava com máximo volume (5L). Entre os momentos de pós enchimento e final dos ciclos, correspondente às etapas de aeração e filtração do permeado, se verificou a eficiência de 51,1% de remoção de DQO, que foi atribuída à biodegradação da matéria orgânica pela biomassa aeróbia. Este comportamento foi constatado após 25 dias de operação do sistema, se mantendo durante os 10 últimos do período de análises.

Atenta-se que comportamento da concentração de DQO no interior do reator no início dos ensaios não seguiu uma tendência definida, havendo momentos em que a concentração de DQO diminuía ou

aumentava entre os momentos de início e fim de ciclo. Tal inconstância provavelmente esteve relacionada à fase de adaptação do lodo ativado ao novo meio em que foi inserido (reator do BRM alimentado por esgoto sintético), bem como ao baixo pH verificado no sistema durante este período inicial, que se manteve em torno de 4,5. Os aumentos de concentração de DQO no interior do BRM provavelmente ocorreram devido à ocorrência de taxas de redução da massa de compostos contribuintes para este parâmetro menores do que as taxas de remoção do líquido do sistema, elevando a concentração de DQO pela diminuição do solvente e não pelo aumento do soluto no sistema. Porém, se observou que as eficiências globais de redução de DQO mantiveram-se em torno de 90% para todo o período de ensaios, indicando que a membrana exerceu papel fundamental na redução deste parâmetro. Sun, Hay e Khor (2006) afirmam que a tecnologia de separação por membranas é capaz de reter macromoléculas pela sua elevada seletividade, o que explica a elevada diferença nas concentrações de DQO observadas entre o interior do BRM e seu permeado. Portanto, a membrana provavelmente foi capaz de reter, além dos sólidos que continham uma parcela da DQO solúvel adsorvida, grande parte das próprias substâncias macromoleculares livres no líquido, que contribuíam para a DQO solúvel.

4.2.2. Série nitrogenada

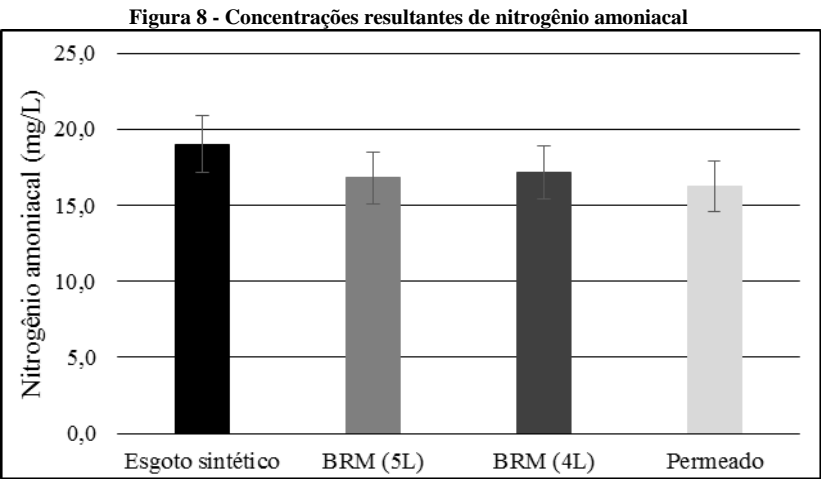
Das análises químicas foi possível verificar que o BRM apresentou baixo desempenho na remoção de nitrogênio amoniacal, com eficiência média de remoção de 14,7% para este parâmetro. Observou-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal no reator, tanto no início quanto ao final dos ciclos (bem como no permeado do BRM), foram pouco menores do que a concentração deste parâmetro no esgoto sintético, provavelmente devido à diluição deste no reator, que manteve a massa deste poluente praticamente constante e relativamente alta. Houve um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal no interior do BRM do momento em que este encontrava-se com seu máximo volume (5L) para o momento de mínimo volume (4L), evidenciando que a taxa de remoção do líquido foi maior do que a taxa de remoção de nitrogênio amoniacal.

A Tabela 13 apresenta os resultados médios das concentrações de nitrogênio amoniacal verificadas no estudo, bem como os dados estatísticos inerentes e a Figura 8 ilustra-os graficamente. Para o esgoto sintético e o permeado, foram trabalhados os dados referentes à todo o

período de operação e análises, visto a constância dos dados verificada, enquanto que no interior do reator foram trabalhados os sete resultados disponíveis.

Tabela 13 - Resultados e dados estatísticos - Nitrogênio Amoniacal			
Eficiência de remoção		14,7 %	
Amostra	Média (mg/L)	DP (mg/L)	n
Esgoto sintético	19,0	1,9	10
BRM (5L)	16,8	2,7	7
BRM (4L)	17,2	1,8	7
Permeado	16,2	2,5	10

n – número de amostras
DP – desvio padrão



A reduzida eficiência do BRM na remoção de nitrogênio amoniacal pode estar associada a baixa atividade biológica de microrganismos nitrificantes, responsáveis pela conversão do nitrogênio amoniacal à formas oxidadas (NO₂ e NO₃). Esta hipótese foi reforçada a partir dos resultados obtidos das análises de NO₂ e NO₃ realizadas em amostras do esgoto sintético, do interior do BRM nos momentos em que este estava com os volumes máximo e mínimo e do permeado do piloto. Os resultados indicaram concentrações reduzidas de NO₂ e NO₃ em todos os pontos, mesmo com elevada concentração de OD verificada no período (média de 7,1 mg/L). A Tabela 14 apresenta os resultados

obtidos para as concentrações de NO_2 e NO_3 , bem como do manejo estatístico destes dados, evidenciando as baixas concentrações verificadas, em que apenas o fim dos ciclos atingiu valor pouco superior à unidade para concentração de NO_3 .

Tabela 14 - Resultados e dados estatísticos - Nitrito e Nitrato

Parâmetro	Esgoto Sintético	MBR (5L)	MBR (4L)	Permeado
NO_2 (mg/L)	0,07	0,13	0,11	0,03
DP (mg/L)	0,17	0,16	0,07	0,06
n	6	4	4	6
NO_3 (mg/L)	0,05	0,22	1,06	0,19
DP (mg/L)	0,08	0,39	2,02	0,41
n	6	4	4	6

n – número de amostras

DP – desvio padrão

Somado aos resultados de NO_2 e NO_3 , a realização do teste de respirometria do lodo indicou taxa de consumo de oxigênio (TCO) por bactérias autótrofas praticamente nula, visto à TCO endógena resultar pouco maior que a TCO referente à ação de microrganismos autótrofos juntamente com a respiração endógena ($0,0081$ e $0,0078 \text{ gO}_2 \times \text{g}^{-1} \text{SSV} \times \text{h}^{-1}$, respectivamente), podendo os valores serem considerados iguais devido aos erros inerentes ao experimento. Este resultado confirmou então que o lodo do BRM teve nitrificação praticamente nula causando a baixa eficiência do sistema na redução de nitrogênio amoniacal.

A baixa atividade metabólica dos microrganismos nitrificantes não pôde ser associada a paralização do sistema por causa da queda de energia devido ao fato de se observarem baixas eficiências de redução de nitrogênio amoniacal desde o início da operação do BRM, mesmo antes do problema operacional. Outro fator que impede esta associação é a capacidade de lodos ativados em sobreviver e manter sua atividade metabólica por longos períodos mesmo sem aeração. Costa et al. (2001), realizando testes respirométricos, não conseguiram mensurar alterações na atividade específica de bactérias autotróficas nitrificantes de lodo ativado mesmo 30 dias após a interrupção da aeração do sistema.

Os fatores mais prováveis da baixa nitrificação verificada foram a composição biológica do inoculo do sistema e a aclimação do lodo no BRM. O inoculo foi coletado diretamente do tanque de aeração de um sistema de lodos ativados, onde o desenvolvimento de microrganismos,

principalmente os nitrificantes, que são autótrofos e possuem crescimento celular lento, pode ser comprometido caso o TDC do sistema seja menor do que o tempo necessário para que estes possam se multiplicar, causando o fenômeno denominado varrimento celular (VON SPERLING, 2012). Somado à isto, o fato da ETE onde foi coletado o inoculo estar operando sob sua capacidade máxima (que por vezes é superada devido às contribuições indevidas na rede coletora), aumenta a possibilidade da ocorrência de varrimento celular das bactérias nitrificantes no tanque de aeração, de onde o volume de lodo ativado foi coletado para inoculação do BRM.

Juntamente à suposta concentração reduzida de bactérias nitrificantes inoculada no BRM, as condições de aclimação do lodo ativado podem ter contribuído para o não desenvolvimento destes microrganismos no sistema, principalmente devido ao pH. As análises de início da operação indicaram que o pH do sistema encontrava-se muito baixo (em torno de 4,5), entretanto sem a ocorrência de nitrificação no sistema, fenômeno que poderia causar uma diminuição do pH, devido à liberação de íons H^+ característica deste processo (SILVA FILHO, 2009). Foi então verificado que a queda do pH ocorreu no esgoto sintético que estava estocado na câmara de armazenamento, sendo então corrigido o pH neste ponto para 8,0 com NaOH no momento de estocagem deste na câmara. Entretanto, como o pH do esgoto sintético foi ajustado apenas uma vez por dia, durante o decorrer dos ciclos, o pH do esgoto sintético continuava a cair, fazendo com que este parâmetro no interior do BRM variasse entre 5,5 e 6,6. A correção do pH na câmara de armazenamento para valores maiores não foi realizada devido a possibilidade de se gerar amônia livre no efluente, que é tóxica para microrganismos responsáveis pelo tratamento de esgotos e que, para um pH acima de 9,5, compreenderia mais de 50% da composição do nitrogênio amoniacal do sistema (VON SPERLING, 2012). Os valores de pH verificados no BRM compreenderam a faixa de 5,5 à 6,6 considerada imprópria para ocorrência de nitrificação efetiva. Metcalf e Eddy (2003) afirmam que pH abaixo de 6,8 diminuem consideravelmente a taxa de nitrificação, estando a faixa ótima deste parâmetro para o processo entre 7,5 e 8,0. Ferreira (2000) indica que pH abaixo de 6,2 reduz a taxa de nitrificação à menos de 20% da taxa máxima, observada para pH próximo à 8,0.

Atenta-se que, o curto tempo de operação do sistema após a identificação da problemática do pH não seria suficiente para permitir o crescimento de bactérias nitrificantes mesmo após o ajuste do pH, visto

estes microrganismos possuem crescimento lento, justificando o mantimento do pH resultante.

4.3. Parâmetros físicos

4.3.1. Turbidez

A quantificação da turbidez foi realizada apenas para as amostras de esgoto sintético, coletado na câmara de armazenamento anteriormente ao enchimento do reator e para amostras do permeado, coletado no recipiente de armazenamento do permeado, após o término dos ciclos. Pelo fato de ter se desenvolvido este trabalho com esgoto sintético preparado em laboratório, contendo apenas substâncias dissolvidas em água, este apresentou baixa turbidez, com média de 15,1 NTU. A turbidez do permeado apresentou-se bastante reduzida, com média de 0,41 NTU, demonstrando a elevada potencialidade do MBR na redução deste parâmetro devido à ação do módulo de membranas. Valores similares foram verificados por Nghiem Tadkaew e Sivakumar (2007) e Belli (2011), cujos resultados mantiveram-se abaixo de 1,0 NTU.

Entretanto, ressaltasse que a eficiência de clarificação pelo MBR foi superior a equivalente à comparação entre as turbidez do esgoto sintético e do permeado, visto que o esgoto sintético ao entrar no reator sofreu elevação substancial de turbidez pela quantidade elevada de sólidos no sistema. Belli (2011) obteve valores de turbidez acima de 1.000 NTU no interior de um sistema de MBR similar operando com valores de SST próximos à 2.500 mg/L, utilizando-se também esgoto sintético, o que levaria a eficiências de praticamente 100% de remoção de turbidez do sistema para este trabalho.

4.3.2. pH

O pH foi medido no esgoto sintético, no interior do reator nos momentos em que este encontrava-se com os volumes máximo (5L) e mínimo (4L) e no permeado. Inicialmente foi verificado que o pH em todos os pontos encontrava-se reduzido para um sistema biológico de tratamento de esgotos, tendo valor médio de 4,5. Tal valor ocorreu devido a variação do parâmetro no esgoto sintético contido na câmara de armazenamento, que decaiu em função do tempo. O pH foi então diariamente ajustado para 8,0 no esgoto sintético, se adicionando NaOH. Entretanto, pelo fato do ajuste do pH ter sido realizado apenas uma vez

por dia, este continuou se reduzindo, gerando um pH médio no interior do reator de 5,8, ainda assim abaixo da faixa adequada para os processos biológicos envolvidos neste estudo.

4.3.3. Sólidos

Devido ao fato de se desenvolver este estudo utilizando-se esgoto sintético, contendo apenas compostos dissolvidos em água, bem como por ter sido adotada a tecnologia de BRM com membrana de microfiltração, capaz de reter partículas micrométricas, não foram realizadas análises de sólidos suspensos no esgoto sintético e no permeado do BRM, pois previu-se obterem valores praticamente nulos destes parâmetros nestes pontos. A análise de sólidos suspensos restringiu-se apenas ao interior do reator no momento em que este se encontrava com o volume máximo de 5 L, para monitoramento da concentração de sólidos predefinida nas condições de operação do sistema.

As concentrações de SST, SSV e SSF médias verificadas no período de estudo foram de 2700, 2050 e 650 mg/L, respectivamente. A constância destes parâmetros no período de ensaios foi garantida pela remoção diária de 160 mL lodo do reator, para garantia de um TDC de 30 dias. Estes valores encontram-se abaixo de valores comumente reportados em estudos de MBR utilizados no tratamento de esgotos sintéticos, como por exemplo os experimentos de Yamamoto et al. (1989) e Estrada-Arriaga e Mijaylova (2011b), em que as concentrações observadas para SST variaram entre 7000 e 16000 mg/L e 5000 e 8000 mg/L, respectivamente. Entretanto, alguns estudos de mesma natureza apresentaram faixas de SST nas quais os resultados do presente estudo se enquadram ou se assemelham, como o de Belli (2011), que variou de 1350 à 8100 mg/L (utilizando TDC infinito) e os de Chiemchaisri et al. (1992; 1993), em que concentrações de 2500 mg/L foram reportadas.

Os resultados indicaram que a fração volátil dos sólidos suspensos do reator compreendeu cerca de 76% dos sólidos suspensos totais, não havendo grandes variações nesta característica do lodo. Tal fato foi associado à uniformidade do esgoto sintético, que manteve a mesma constituição durante os ensaios e, principalmente, ao curto período de operação do sistema (35 dias), que pode não ter sido suficiente para a evolução da biomassa do sistema. Belli (2011), operando um sistema de BRM com TDC infinito, verificou aumento contínuo na relação SSV/SST de 0,77 para 0,86 durante o período de monitoramento de 241 dias, evidenciando que a biomassa, assumida

como a fração volátil dos sólidos suspensos, necessita de grandes períodos para se desenvolver e aumentar sua parcela na constituição dos sólidos totais do sistema.

5. CONCLUSÕES

O piloto de BRM utilizado no tratamento de esgoto sintético apresentou elevadas eficiências de remoção dos estrogênios sendo 98,4, 99,6% e 65,1% para E1, E2 e EE2, respectivamente, confirmando sua potencialidade de aplicação no tratamento de esgotos com foco na remoção destes compostos. Eficiências semelhantes à estas, para E1 e E2, foram observadas em estudos de outros autores que também utilizaram BRM com a finalidade de reduzir a concentração de estrogênios no efluente. Entretanto, diferentemente da maioria destes estudos, o BRM foi operado com taxas reduzidas de sólidos suspensos no seu interior, se assemelhando às observadas em sistemas de lodos ativados. As altas concentrações de sólidos suspensos em BRM são comumente tomadas como de grande influência nas elevadas eficiências de remoção de poluentes e contaminantes por esta tecnologia. Porém, neste estudo, se verificou a possibilidade de atingir eficiências elevadas de remoções de estrogênios com reduzidas concentrações de sólidos no sistema.

Destaca-se entretanto, que mesmo sendo verificadas remoções quase que totais dos estrogênios naturais, suas concentrações residuais no permeado ainda são maiores do que as verificadas em ambientes naturais e o composto sintético, somado à sua potencialidade estrogênica, esteve muito acima dos valores capazes de causar insignificantes impactos ambientais sobre a fauna aquática reportados na literatura.

Foi verificada a necessidade de aprimorar a remoção da matéria nitrogenada do sistema estudado, visto às baixas eficiências de tratamento conseguidas neste sentido. Provavelmente esta melhoria irá aumentar a eficiência de remoção de EE2, que, conforme reportado em estudos referentes ao tema, tem eficiência de remoção diretamente ligada à eficiência de nitrificação. Como propostas a estudos posteriores, se indica a caracterização biológica prévia do inoculo do sistema, que pode não possuir a presença em quantidades adequadas de microrganismos nitrificantes, bem como buscar outra composição para o esgoto sintético, que apresentou variação do pH, que reduziu com o tempo, concluindo em valores impróprios à ocorrência da nitrificação no BRM. Para aprimorar o sistema, se indica ainda a introdução de uma fase anóxica nos ciclos de tratamento, que viria a favorecer a desnitrificação e consequente remoção de nitrogênio do efluente.

6. REFERÊNCIAS

ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; ABBASZADEGAN, M. Oxidation of bisphenol A, 17beta-estradiol, and 17alpha-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. **Environ. Toxicol.**, v.19, p. 19-257, 2004.

AUGER, J.; KUNSTMANN, J. M.; CZYGLIK, F.; JOUANNET, P. Decline in semen quality among fertile men in Paris during the past 20 years. **The New England Journal of Medicine**, v. 332, p.281-285, 1995.

BELFROID, A.C., VAN DER HORS, A., VETHAAK, A.D., SCHAFER, A.J., RIJS, G.B.J., WEGENER, J., COFINO, W.P. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in the Netherlands. **Science of the Total Environment**. v. 225, p. 101–108, 1999.

BELLI, T. J. **Biorreator à membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de esgoto visando a remoção de nitrogênio total**. 169 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2011.

BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17β-estradiol pelo processo de ozonização**. 281 f. Tese (doutorado em Ciências em Engenharia Química). Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300027&script=sci_arttext>. Acesso em: 18 jun. 2013.

BILA, D. M.; MONTALVÃO, A. F.; DEZOTTI, M. Ozonation of the endocrine disrupter 17β-Estradiol and estrogenic activity evaluation. In: WORLD OZONE CONGRESS, 17., 2005, Strasbourg. **Anais IOA 17 th World Ozone Congress**. Strasbourg: IOA, 2005. p. VI.2.2.1-VI.2.2.7.

CASTRO, C. M. B. Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 4-5, 2002.

CHIEMCHAISRI, C.; WONG, Y. K.; URASE, T.; YAMAMOTO, K. Organic stabilization and nitrogen removal in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment. **Water Sci. Technol.** v. 25(10), p. 231-240, 1992.

CHIEMCHAISRI, C.; YAMAMOTO, K.; VIGNESWARAN, S. Household membrane bioreactor in domestic wastewater treatment. **Water Sci. Technol.** v. 27(1), p. 171-178, 1993.

CHOI, J.; BAE, T.; KIMB, J.; TAK, T.; RANDALL, A. The behavior of membrane fouling initiation on the cross flow membrane bioreactor system. **Journal of Membrane Science**. v. 203, p. 103-113, 2002.

CLARA, M.; STRENN, B.; SARACEVIC, E.; KREUZINGER, N. Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. **Chemosphere**, v. 56, p. 843-851, 2004.

CLOUZOT, L.; DOUMENQ, P.; VANLOOT, P.; ROCHE, N.; MARROT, B. Membrane bioreactors for 17 α -ethinylestradiol removal. **Journal of Membrane Science** v. 362, p. 81-85, 2010.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; HAO, C. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. **Journal of Membrane Science**, v. 313, p. 323-335, 2008.

COSTA, A. G.; FERREIRA, A. F.; GUIMARÃES, P.; CATUNDA, S. Y. C.; VAN HAANDEL, A. C. Respirometria aplicado ao sistema de lodo ativado: Influência de interrupções da oxigenação sobre a viabilidade e atividade de lodo ativado. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. **Anais**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; R.MANCINI, MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural

estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **The Science of the Total Environment**, v. 302, p. 199–209, 2003.

DAVIES, W.J.; LEE, M.S.; HEATH, C.R. Intensified activated sludge process with submerged membrane microfiltration. **Water Sci. Technol.** v. 38(4–5), p. 421–428, (1998).

EUROPEAN COMMISSION. **Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption**. Preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. European Commission DG ENV, 29 f. 2000. Disponível em:
<http://ec.europa.eu/environment/archives/docum/pdf/bkh_main.pdf>. Acesso em: 12 out. 2013.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; MIJAYLOVA, P. Calculation methods to perform mass balance of endocrine disrupting compounds in a submerged membrane bioreactor: fate and distribution of estrogens during the biological treatment. **Water Science & Technology**, v. 64.11, p. 2158-2168, 2011a.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; MIJAYLOVA, P. Influence of operational paramters (sludge retention time and hydraulic residence time) on the removal of estrogens by membrane bioreactor. **Environ Sci Pollut Res**, v. 18, p. 1121-1128, 2011b.

FENG, Y.; ZHANG, Z.; GAO, P.; SU, H.; YU, Y.; REN, N. Adsorption behavior of EE2 (17-ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 970-976, 2010.

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999. p. 1-25.

FOLMAR, L.C.; HEMMER, M.; HEMMER, R.; BOWMAN, C.; KROLL, K.; DENSLOW, N.D. Comparative estrogenicity of estradiol,

ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheephead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. **Aquat Toxicol.**, v. 49, p.77-88, 2000

FOTSIS, T.; JARVENPÄÄ, P.; ADLERCREUTZ H. Purification of urine for quantification of the complete estrogen profile. **Journal of Steroid Biochem**, v. 12, p. 503-508, 1980.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

HASHIMOTO, T.; ONDA, K.; NAKAMURA, Y.; TADA, K.; MIYA, A.; MURAKAMI, T. Comparison of natural estrogen removal efficiency in the conventional activated sludge process and the oxidation ditch process. **Water Research**. v. 41, p. 2117-2126, 2007.

HASHIMOTO, T.; MURAKAMI, T. Removal and degradation characteristics of natural and synthetic estrogens by activated sludge in batch experiments. **Water Research**. v. 43, p. 573-582, 2009.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. **Tratamento de Esgoto Domésticos**. 3ª ed., ABES. Rio de Janeiro, 1995.

JUDD, S. **The MBR Book: Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment**. 2º ed. Elsevier Ltd., Oxford, 2011.

KANG, I. J.; YOKOTA, H., OSHIMA, Y., TZURUDA, Y., YAMAGUCHI, T., MAEDA, M., IMADA, N., TADOKORO, H., HONJO, T. Effect of 17 β -estradiol on the reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). **Chemosphere**, v. 47, p. 71, 2002.

KIM, S. E.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Evaluation of estrogenicity for 17 β -estradiol decomposition during ozonation. **Ozone Sci Eng.**, n. 26, p. 563-571, 2004.

LAPOLLI, F. R.; BERGAMASCO, R.; CAMPOS, J. R. O problema de colmatção de membranas na microfiltração de esgotos sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro:

Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999. p. 801-811.

LI, F.; YUASA, A.; OBARA, A.; MATHEWS, A. P. Aerobic batch degradation of 17- β estradiol (E2) by activated sludge: Effects of spiking E2 concentrations, MLVSS and temperatures. **Water Research**. v. 39, p. 2065-2075, 2005.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment. **Pure Appl. Chem.**, Vol. 75, No. 5, pp. 631–681, 2003. Disponível em: <<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2003/pdf/7505x0631.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2013.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J.A. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13 n. 4, p. 123-131, 2008. Disponível em: <http://www.abrh.org.br/SGCv3/UserFiles/Revistas/f4f3f329735baf140ec4d228ca34424a_adbfcdadeeba41728933bec120dd8717b.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2013.

MAENG, S. K.; CHOI, B. G.; LEE, K. T.; SONG, K. G. Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. **Water Research**. v. 47, p. 3151–33162, 2013.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering – treatment and reuse**. 4ª ed., New York, 1819 p., 2003.

MULLER, E.B.; STOUTHAMBER, A.H.; VERSEVELD, H.W.; EIKELBOOM, D.H. Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross flow filtration. **Water Research**. v. 29, p. 1179–1189, 1995.

NGHIEM, L. D.; TADKAEW, N.; SIVAKUMAR, M. Removal of trace organic contaminants by submerged membrane bioreactors. **Desalination**, v. 236 (2009), p. 127-134, 2007.

NGUYEN, T. T.; NGO, H. H.; GUO, W. Pilot scale study on a new membrane bioreactor hybrid system in municipal wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 141, p. 8-12, 2013.

PANTER, G. H.; THOMPSON, R. S.; SUMPTER, J. P. Adverse reproductive effects in male fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to environmentally relevant concentrations of the natural oestrogens, oestradiol and oestrone. **Aquatic Toxicology**, v. 42, p. 243, 1998.

PATYNA, P.J.; DAVI, R.A.; PARKERTON, T.F.; BROWN, R.P.; COOPER, K.R. A proposed multigeneration protocol for Japanese medaka (*Oryzias latipes*) to evaluate effects of endocrine disruptors. **Sci Total Environ**, v. 20, p. 233-211, 1999.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrogênicos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400032>. Acesso em: 19 jun. 2013.

RODGERS, G.T.P.; JOBLING, S.; MORRIS, S.; KELLY, C.; KIRBY, S.; JANBAKSH, A.; HARRIES, J.E.; WALDOCK, M.J.; SUMPTER, J.P.; TYLER, C.R. Longterm temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. **Environ Sci Technol**, v. 34, p. 1521-1528, 2000.

ROSENBERGER, S.; KRÜGER, U.; WITZIG, R.; MANZ, W.; SZEWZYK, U.; KRAUME, M. Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater, **Water Research**, v. 36(2), p. 413-420, 2002. (2002) 413-420.

SILVA FILHO, H. A. **Nitrificação em Sistemas de Lodo Ativado**. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SOLÉ, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; CASTILLO, M.; PORTE, C.; LADEGAARD-PEDERSEN, K.; BARCELÓ, D. Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the

Catalonian area (NE Spain). **Environ Sci Technol**, v.34, p. 5076–5083, 2000.

SOLÉ, M.; PORTE, C.; BARCELÓ, D. Analysis of the estrogenic activity of sewage treatment works and receiving waters using vitellogenin induction in fish as a biomarker. **Trends Analyt Chem**, v. 20, p. 518–525, 2001.

SUMPTER, J. Xenoendocrine disrupters-environmental impacts. **Toxicol Lett**, p. 102–103:337–342, 1998.

SUN, D. D.; HAY, C. T. e KHOR, S. L. Effects of hydraulic retention time on behavior of start-up submerged membrane bioreactor with prolonged sludge retention time. **Desalination**, v. 195, p. 209-225, 2006.

TERNES, T. A., STUMPF, M.; MUELLER, J., HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in German, Canada and Brazil. **Science of the Total Environment**. v. 225, 80–90, 1999.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 91-99, 1999.

THORPE, K.L.; CUMMINGS, R.I.; HUTCHINSON, T.H.; SCHOLZE, M.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J.P.; TYLER, C.R. Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. **Environ Sci Technol**, v. 37, p. 1142–1149, 2003.

TYLER, C. R.; ROUTLEDGE E. J. Estrogenic effects in fish in English rivers with evidence of their causation. **Pure Appl Chem.**, v. 70, p. 1795-1804, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis**. Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D. C: 1997. Disponível em: <www.epa.gov/raf/publications/pdfs/ENDOCRINE.PDF>. Acesso em: 18 jun. 2013.

VELAGALETI, R. R. Behavior of drugs (human and animal health) in the environment. **Drug Information Journal**. v. 250, p. 565–569, 1995.

VIANA, P. Z.; NOBREGA, R.; JORDÃO, E. P.; AZEVEDO, J. P. S. Optimizing the operational conditions of a membrane bioreactor used for domestic wastewater treatment. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 48, p. 119-126, 2005.

VISVANATHAN, C.; AIM, R. B.; PARAMESHWARAN, K. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 30:1, p. 1-48, 2000.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v. 4, 3ªed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. 428 p.

YAMAMOTO, K.; HIASA, H.; TALAT, M.; MATSUO, T. Direct solid liquid separation using hollow fiber membranes in activated sludge aeration tank. **Water Sci. Technol.** v. 21, p. 43–54, 1989.

WEBER, R. F. A.; PIERIK, F. H., DOHLE, G. R., BURDORF, A. Environmental influences of male reproduction. **BJU International**, v.89, p. 143-148, 2002.

WEBER, S.; LEUSCHNER, P.; KÄMPFER, P.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Degradation of estradiol and ethinylestradiol by activated sludge and by a defined mixed culture. **Appl Microbiol Biotech.** v. 67, p.106–112, 2005.

ZHOU, Y.; HUANG, X.; ZHOU, H.; CHEN, J.; XUE, W. Removal of typical endocrine disrupting chemicals by membrane bioreactor: in comparison with sequencing batch reactor. **Water Sci. Technol.** v. 64 (10), p. 2096–2102, 2011.